

Institut für Angewandte Physik
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
TECHNISCHE UNIVERSITÄT DRESDEN

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Doctor rerum naturalium)

Modelle für die Kleinwinkel-Streuung und Anwendungen

vorgelegt von
Dipl.-Phys. André Heinemann
geboren am 22. September 1969 in Dessau

Mai 2001

Die vorliegende Arbeit wurde mit $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ in 12pt Times-Roman unter Verwendung der Mathtime- und Mathtime-Plus-Zeichensätze von Y&Y (<http://www.YandY.com>) erstellt. Die darin enthaltenen Abbildungen wurden mit Hilfe des Programms *Mathematica* (<http://www.wolfram.com>) angefertigt.

Für meine Eltern

Gutachter

1. Gutachter:

2. Gutachter:

3. Gutachter:

Datum des Einreichens der Arbeit:

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Strukturaufklärung mittels Neutronen-Kleinwinkel-Streuung (SANS). Es wird eine neu entwickelte analytische Streufunktion für polydisperse Ausscheidungen mit Diffusionszonen genutzt, um SANS Experimente auszuwerten. Sowohl für verdünnte, als auch für dicht gepackte Systeme werden auf diese Weise quantitative Strukturparameter gewonnen. Diese liefern einen Beitrag zum Verständnis des Nanokristallisationsverhaltens amorpher metallischer Gläser.

Die Auswertung der Experimente an $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ zeigt, dass Fe_3Si -artige Nanokristalle, die während der Temperaturbehandlung in der amorphen Matrix entstehen, von Nb-Atomen bedeckt werden. Diese Ansammlung von Nb-Atomen oder von entsprechenden Nb-B-Aggregaten auf der Oberfläche dieser Ausscheidungen hemmt das Größenwachstum der entstehenden Nanokristalle. Dieses *Inhibitor*-Modell wurde hier erstmals zweifelsfrei bestätigt.

In Proben des amorphen metallischen Glases $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ werden ultrafeine Ausscheidungen mit Durchmessern von (2 – 3) nm beobachtet. Diese entstehen verzögert nach der Ausprägung dicht gepackter Gebiete mit erhöhter Nahordnungsstruktur. Es wird ein Modell vorgeschlagen, das diesen Prozess erklären kann.

Theoretisch diskutierte Modelle für fraktale Systeme werden auf komplizierte polydisperse Materialien angewendet. Sowohl die Formulierung von HERMANN (1994) für ein exaktes Oberflächenfraktal, als auch der erstmals auf experimentelle Daten angewendete Ansatz von WONG und CAO (1992) für ein gekoppeltes Volumen- und Oberflächenfraktal erweisen sich als praktisch nutzbar. Mittels Computersimulationen wurden Bedingungen abgeleitet, die an Streuexperimente zu stellen sind, damit Aussagen über Qualität und Grad von Fraktalität in realen Proben getroffen werden können.

Abstract

This work contributes to the structure investigation on the basis of small-angle neutron scattering (SANS). A new analytical scattering function for polydispers precipitates with diffusion zones is presented and used in SANS experiments. For diluted and dense packed systems structure describing parameter values were obtained. These results lead to a deeper understanding of the process of nanocrystallization of amorphous alloys.

The investigation of SANS on $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ shows that the Fe_3Si type nanocrystals created in the amorphous matrix during annealing are covered by Nb-atoms. The accumulation of Nb-atoms or Nb-B-aggregates acting as inhibitors at the surface of the nanocrystals is assumed to be the basic mechanism controlling the evolution of the precipitates. For the first time this *inhibitor*-model is shown to be correct without doubts. In the $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ amorphous alloy the formation of ultrafine nanocrystals of about 2 – 3 nm in diameter was observed. The nanocrystallization starts after ordered clusters achieved particular sizes and a certain packing fraction. This leads to a new model for the microscopic formation procedure of ultrafine nanocrystals in this amorphous alloy.

Theoretical models of fractal systems are applied to complicated polydisperse materials. Both the theory for an exact surface fractal of HERMANN (1994) and the model for coupled volume and surface fractals in the formulation of WONG und CAO (1992) are shown to be applicable. The latter approach is applied to experimental data here for the first time. With computer simulations conditions for scattering experiments were obtained therewith predictions about the quality and grade of fractality in real specimens become possible.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
I. Nanoteilchen und Kleinwinkel-Streuung	7
2. Polydisperse sphärische Teilchen mit Diffusionszonen	9
2.1. Überblick	9
2.2. Motivation, Nanokristallisation des metallischen Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	10
2.3. Diffusionskontrollierte Phasentransformation	13
2.4. Kleinwinkel-Streuamplitude für kleine Packungsdichten	17
2.4.1. Verdünnte monodisperse Systeme	21
2.4.2. Verdünnte polydisperse Systeme	24
2.5. SANS-Experimente am metallischen Glas $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	30
2.5.1. Interpretation der Ergebnisse	35
2.6. Zusammenfassung	43
3. Dichte Packungen von Teilchen mit Diffusionszonen	45
3.1. Überblick	45
3.2. Motivation, ultrafeine Auscheidungen in $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$	46
3.3. Dicht gepackte Systeme, das Percus-Yevick Modell	50
3.4. SANS-Experimente am metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$	52
3.4.1. Interpretation der Ergebnisse	72
3.5. Zusammenfassung	78
II. Kleinwinkel-Streuung an Fraktalen	79
4. Fraktale Strukturen	81
4.1. Überblick	81
4.2. Motivation, das Modellsystem Zement	83
4.3. Exakte Streuamplitude für Oberflächenfraktale	84
4.4. Volumen und Oberflächenfraktale	93
4.5. Zusammenfassung	97

III. Anhang	99
A. Grundlagen der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung	101
A.1. Streuexperimente mit thermischen Neutronen	103
A.2. Streuexperimente mit polarisierten Neutronenstrahlen	104
B. Nichtlineare Regressionsanalyse	107
B.1. Lineare Regression	107
B.2. Nichtlineare Regression	108
C. Der amorphe Zustand und die Differential-Scanning-Calorimetry-Methode	111
D. Verteilungsfunktionen für Teilchengrößen	113
Literaturverzeichnis	115

Abbildungsverzeichnis

2.1. TEM-Aufnahme des metallischen Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	11
2.2. Streukurven am metallischen Glas $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$	12
2.3. Konturdiagramm der Lösung der Diffusionsgleichung	15
2.4. Vergleich der Konzentrationsprofile einer sphärischen Ausscheidung	16
2.5. Schematische Darstellung der Magnetstreuung	19
2.6. Monodisperse Ausscheidungen mit Diffusionszonen	21
2.7. SANS-Analyse mit monodispersen Wirkungsquerschnitt	23
2.8. Polydisperse Ausscheidungen mit Diffusionszonen	24
2.9. Streuintensitäten für verschiedene Werte von (s/\bar{R})	27
2.10. SANS-Intensitäten für unterschiedliche Streulängendichten an der Phasengrenze	28
2.11. SANS-Analyse mit polydispersen Wirkungsquerschnitt	31
2.12. Die Residuen für die nichtlineare Regressionsanalyse	32
2.13. Die standardisierten Residuen für die Regressionsanalyse	33
2.14. Der Verlauf der Summe der Abstandsquadrate $\text{RSS}[\beta_j]$	34
2.15. Unsymmetrische Vertrauensintervalle	36
2.16. Zweidimensionaler Schnitt der Streulängendichte $\eta_m(r)$	37
2.17. SANS mit polarisierten Neutronen	38
2.18. Veranschaulichung des <i>Inhibitor</i> -Konzeptes	42
3.1. TEM-Aufnahme $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$	46
3.2. Kristalle mit einem Durchmesser von über 100 nm	47
3.3. TEM-Aufnahme eines bei 717 K geglähten Glases	48
3.4. ~ 60 nm große Teilchen im Ausgangszustand	49
3.5. Zusätzliche Hinweise auf Nanokristallisation	49
3.6. Der Strukturfaktor des PERCUS-YEVICK-Modells	51
3.7. TEM-Aufnahme des amorphen Zustandes von $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$	53
3.8. TEM-Aufnahme eines geglähten Zustandes	53
3.9. SANS-Analyse am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$	54
3.10. Die Invariante $2\pi^2 \bar{\Delta} \eta^2 V$	55
3.11. DSC-Ergebnisse für den umgewandelten Anteil	56
3.12. SANS-Analyse für 120 min Glühzeit	59
3.13. $\text{RSS}[\beta_j]$ bei der Analyse des 120 min geglähten Zustandes	60
3.14. DSC-Ergebnisse für die abgegebene Energie	61
3.15. Streukurve in Abhängigkeit von c_p , 120 min	63

3.16. SANS-Analyse für 240 min Glühzeit	64
3.17. SANS-Analyse des 240 min geglühten Zustandes	64
3.18. $RSS[\beta_j]$ bei der Analyse des 240 min geglühten Zustandes	65
3.19. $RSS[s]$ bei der Analyse des 240 min geglühten Zustandes	66
3.20. Streukurve in Abhängigkeit von s , 120 min	67
3.21. Streukurve in Abhängigkeit von s , 240 min, Fall A)	68
3.22. Streukurve in Abhängigkeit von s , 240 min, Fall B)	69
3.23. Streukurve in Abhängigkeit von c_p , 240 min	70
3.24. Streukurve in Abhängigkeit von c_p , 240 min	71
3.25. HREM-Abbildung der ultrafeinen Nanokristalle	72
3.26. Ikosaeder, Symmetrie der Grundbausteine	75
3.27. Schematischer Ablauf der Bildung ultrafeiner Ausscheidungen	76
4.1. SEM Bild einer Zementprobe mit einer Seitenlänge von $11\ \mu m$	84
4.2. Konstruktion der Poisson-Polyeder	85
4.3. Experimentelle SANS-Streukurven und das Poisson-Polyeder-Modell	87
4.4. Poisson-Polyeder und fraktale Streukurven	89
4.5. Log-Log-Darstellung fraktaler Streukurven	90
4.6. Log-Log-Darstellung verschiedener Zement Daten	91
4.7. Zeitabhängigkeit der fraktalen Dimension d_f	92
4.8. Zeitabhängigkeit des Parameters \bar{b}_0	92
4.9. SANS-Datenanpassung mit dem WONG-Modell	95
4.10. WONG-Modell für verschiedene Probenzusammensetzungen	96
A.1. Schematische Darstellung einer SANS-Anlage	101
A.2. Schematische Darstellung des Kleinwinkel-Streuprozesses	102
A.3. Die Streulängen der Elemente	105
A.4. Die Amplituden für polarisierte Neutronen	106
C.1. Schematischer Verlauf von DSC-Kurven	112
D.1. Die Wahrscheinlichkeitsdichten verschiedener Verteilungen	114

Tabellenverzeichnis

2.1.	Parameter-Werte, die mit einem nichtlinearen Regressionsalgorithmus gewonnen wurden. Zugrunde liegen experimentelle SANS-Daten, gemessen am $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System unter Verwendung polarisierter Neutronen. Mit Δ -Parameter wird die Größe des Vertrauensintervalls bei 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit bezeichnet.	30
2.2.	Resultate des nichtlinearen Regressionsalgorithmus für experimentelle Streudaten polarisierter Neutronen an $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$. Es wurden die Parameterwerte $\bar{R} = 6,04$ nm, $s = 1,35$ nm und $l = 0,36$ nm als Nebenbedingungen bei der Regressionsanalyse festgehalten. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den Intensitäten I_{nuc} , I_{mag} , I_{on} und I_{off}	36
2.3.	Die Übereinstimmung der Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsanalyse mit den theoretischen Werten für die effektiven Streulängendichten ($\eta_{on} = \eta_{nuc} + \eta_{mag}$) und ($\eta_{off} = \eta_{nuc} - \eta_{mag}$) unter den Nebenbedingungen $\bar{R} = 6,04$ nm, $s = 1,35$ nm und $l = 0,36$ nm für polarisierte Neutronen mit $\varepsilon P = 1$	37
3.1.	Parameterschätzer der Regressionsanalyse von SANS-Daten für das bei 653 K für 120 min, 180 min und 240 min geglühte System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Als Modellfunktion lag die Annahme dicht gepackter, polydisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen zugrunde. Die Δ -Parameter repräsentieren die Vertrauensintervalle der jeweiligen Schätzer bei 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit. Für den 240 min geglühten Zustand ergeben sich zwei verschiedene Minima.	58

1. Einleitung

Die Kleinwinkel-Streuung ist eine experimentelle Methode zur Untersuchung von Fluktuationen der Dichte $\rho(\mathbf{r})$ innerhalb eines räumlichen Beobachtungsfensters von 1 nm – 1000 nm. Die physikalische Bedeutung der Größe $\rho(\mathbf{r})$ hängt dabei von der Art der Wechselwirkung zwischen Probe und Strahl ab. Im Falle der Röntgen-Kleinwinkel-Streuung (**S**mall-**A**ngle **X**-**R**ay **S**cattering, SAXS) bezieht sich $\rho(\mathbf{r})$ auf die Elektronendichte. Bei der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung (**S**mall-**A**ngle **N**eutron **S**cattering, SANS) liefert die Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen Aussagen über die Verteilung der atomaren Streulängen. Die Größe $\rho_n(\mathbf{r})$ repräsentiert dann eine Kernstreulängendichte. Das Neutron mit seinem magnetischen Moment von $-9,6627 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ wechselwirkt aber auch mit den magnetischen Momenten der Atomkerne und Atome. Dabei erweist es sich als großer Vorteil, dass das Neutron selbst elektrisch neutral ist. Es spürt somit nicht die starken elektrischen Feldkomponenten der Hüllenelektronen und ist damit eine fast ideale Sonde zur Untersuchung der Verteilung magnetischer Streulängendichten $\rho_m(\mathbf{r})$. Die verwendeten Wellenlängen der thermischen Neutronen (siehe Anhang A) sind von der Größenordnung $\sim 1 \text{ nm}$. Das heisst, die Abstände zwischen einzelnen Streuzentren werden nicht aufgelöst. Die Funktion $\rho(\mathbf{r})$ kann damit für die mit der Kleinwinkel-Streuung untersuchten Fragestellungen durch eine kontinuierliche Approximation ersetzt werden. Eine Vielzahl Monografien beschäftigen sich ausführlich mit den verschiedenen Aspekten des Streuprozesses (siehe z. B. HOVE 1954, LAUE 1960, SQUIRES 1978, SAKURAI 1985, LOVESEY 1986). Auf theoretische und experimentelle Aspekte der Kleinwinkel-Streuung wird dabei besonders in z. B. GUINIER und FOURNET (1955), BEEMAN, KAESBERG, ANDEREGG und WEBB (1957), KOSTORZ (1978), POROD (1982), FEIGIN und SVERGUN (1987), KRANOLD und WALTER (1990) eingegangen. Die Skala der Experimente reicht dabei von der Strukturaufklärung komplexer Biomoleküle über Baustoffanalysen bis zur Bestimmung des Domainenaufbaus magnetischer Werkstoffe. Eine besonders wichtige Stellung nimmt die Kleinwinkel-Streuung bei der Untersuchung des amorphen Zustandes ein. Durch die Entdeckung metallischer Gläser (für einen Überblick siehe z. B. INOUE 1999) ist die Untersuchung dieses Materiezustandes noch stärker in den Blickpunkt der Forschung geraten. Der Glasübergang zählt nach Ansicht einiger Wissenschaftler (siehe z. B. ANDERSON 1995) zu den interessantesten bisher ungelösten Problemen der Festkörperphysik. Die mesoskopische Ausdehnung der Nahordnungsbereiche, die in amorphen Festkörpern gefunden wurde, steht zur Zeit im Zentrum vieler anderer Teilgebiete der Physik. Auf der theoretischen Seite erlauben immer leistungsfähigere Computer die Simulation von Atom-Clustern von mehr als 1000 Atomen. Experimentell wird der Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen ein immer umfangreicherer Platz eingeräumt. Das liegt nicht zuletzt an den großen technologischen

Implikationen, die ein Verständnis der Strukturbildung auf dieser Ebene nach sich ziehen kann. Die Neutronen-Kleinwinkel-Streuung, von Beginn an eine führende experimentelle Methode im Bereich dieser charakteristischen Ausdehnungen, spielt dabei weiterhin eine bedeutende Rolle. Das liegt einerseits an den nahezu idealen physikalischen Eigenschaften der thermischen Neutronen, andererseits an dem Umfang von Auswerte- und Analysemethoden, die zur Dateninterpretation bereits zur Verfügung stehen. Gerade die experimentellen Ergebnisse bei der Untersuchung des Glaszustandes zeigen aber, dass herkömmliche Modelle oft nicht ausreichen, um die Streudaten zufriedenstellend interpretieren zu können. Amorphe metallische Gläser bestehen oft aus bis zu 6 verschiedenen Atomsorten und bilden beim Übergang zum nanokristallinen Zustand oft mehrere Phasen. Die Verwendung eines Zweiphasen-Modells, zusammengesetzt aus Ausscheidungen als die eine und amorpher Matrix als die andere Phase, ist als Näherung oft nicht mehr gerechtfertigt. Das in dieser Arbeit vorgestellte Modell polydisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen ist eine Verallgemeinerung dieser Modelle. Es berücksichtigt die bei der Kristallisation auftretenden Diffusionsprozesse und stellt ein echtes Mehrphasen-Modell dar. Diese Entwicklung ermöglicht die Anwendung auf Streudaten polarisierter Neutronen und die Ableitung sehr genauer Aussagen über den Aufbau der Ausscheidungen in einem metallischen Glas. Die Arbeit fügt sich damit in eine Vielzahl von Veröffentlichungen zur Untersuchung der Kristallisation metallischer Gläser ein (siehe auch WIEDENMANN und LIU 1996, SCHNEIDER, THIYAGARAJAN und JOHNSON 1996, HERMANN, WIEDENMANN und UEBELE 1997, LÖFFLER und JOHNSON 2000, LÖFFLER, BOSSUYT, GLADE, WAGNER und ANDW. L. JOHNSON 2000). Das entwickelte analytische Modell eröffnet darüber hinaus eine Reihe neuer Möglichkeiten bei der Auswertung von Kleinwinkel-Streudaten. Mit einer Erweiterung von verdünnten Ausscheidungen zu dicht gepackten Systemen wird im Kapitel 3 eine weitere dieser Möglichkeiten praktisch umgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden eine Mathematica-Anwendung entwickelt, welche zur Analyse der Kleinwinkel-Streudaten mit Hilfe der neuen Modelle dient. Dabei wurde besonderer Wert auf die Berücksichtigung statistischer Aussagen zur Qualität der Parameterschätzer gelegt. In beiden in der Arbeit ausführlich ausgewerteten SANS-Experimenten an amorphen metallischen Gläsern wird deutlich, wie wichtig dies ist. Die nichtlineare Regressionsanalyse, eine relativ junge mathematische Disziplin (LEVENBERG 1944, MARQUARDT 1963, MEYER und ROTH 1971, RATKOWSKY 1983), verlangt eine sorgfältige statistische Aufarbeitung der Resultate. Das liegt unter anderem daran, dass viele in der klassischen linearen Regression gültigen Schlüsse hier nur asymptotisch, das heisst nur für unendlich große Datensätze, gültig sind. Eine Folge der starken Nichtlinearität der vorgestellten Modellfunktionen ist das Auftreten unsymmetrischer Vertrauensbereiche der Parameterschätzer. Hier wurden zusätzlich die Abweichung von den linearisierten Abschätzungen der Fehlerintervalle in Betracht gezogen. Nur dadurch wurde es z. B. möglich, so genaue Resultate bei der Analyse der Messdaten zu erzielen, dass sich Modellvorstellungen auch quantitativ untermauern liessen. Die auf diesem Gebiet gewonnenen Erfahrungen wurden bei der Auswertung von SANS-Experimenten an fraktalen Strukturen verwendet. Auf diesem Gebiet spielt die Kleinwinkel-Streuung seit langem eine wichtige Rolle. Die Möglichkeit, eine fraktale Struktur nachzuweisen, ist hierbei neben der Selbstähnlichkeit an ein Skalengesetz gebunden. Da die Kleinwinkel-Streuung aber ein Beobachtungsfenster von nur etwa 3 Größenordnungen abdeckt, sind neben geeignetem Datenmaterial besonders

kritische Diskussionen der Ergebnisse notwendig. Ausgehend von einem exakten Oberflächenfraktalmodell (HERMANN und OHSER 1992, HERMANN 1994), dessen Streuamplitude leider nicht mehr analytisch gegeben ist, wird das Modell von WONG und CAO (1992) auf seine Anwendbarkeit hin untersucht. Dieses Modell verbindet die genäherten Streuamplituden für ein Oberflächen- und ein Volumenfraktal. Seine Anwendbarkeit testeten WONG und CAO (1992) aber nur für computergenerierte Fraktale. Wie sich herausstellt ist die Verwendung auf reale Streudaten nicht unproblematisch. Unter Berücksichtigung einiger der oben genannten Besonderheiten der nichtlinearen Regressionsanalyse gelingt es, bei einigen SANS-Daten an Zement-Proben dennoch dieses Modell erfolgreich zur Beschreibung realer Streudaten zu verwenden. Damit steht auf dem Gebiet der fraktalen Strukturen ein erweitertes Modell für die praktische Analyse von SANS-Daten zur Verfügung. Gleichzeitig gewinnt man Hinweise, in welche Richtung eine Änderung des Modells zur Behebung der vorgefundenen Schwierigkeiten voranzutreiben ist. In dieser Arbeit wird besonderer Wert auf die Verknüpfung von theoretischen Überlegungen mit ihren praktischen Anwendungen im Experiment gelegt. Das spiegelt sich in ihrem Aufbau wieder. Die geradlinige Abarbeitung der Theorie mit folgender experimenteller Anwendung entspricht in den seltensten Fällen der physikalischen Arbeitsweise. Immer wieder befruchten sich experimentelle Ergebnisse und theoretische Überlegungen gegenseitig. Ausgehend von einer Motivation, die zu Beginn eines jeden Kapitels den Rahmen absteckt, werden Schritt für Schritt die zur experimentellen Überprüfung der Vorstellung nötigen Gleichungen abgeleitet. Näherungen, die dabei oft unvermeidlich sind, werden dann direkt in die Vorbereitungen der Experimente integriert. So wurden für die Untersuchungen an den ferromagnetischen Ausscheidungen im amorphen metallischen Glas $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ extra verdünnte Proben präpariert, um eine möglichst genaue quantitative Untersuchung des Aufbaus dieser Ausscheidungen mit ihren möglichen Diffusionszonen zu gewährleisten. Die aus diesen Experimenten gewonnenen Aussagen werden mit theoretischen Überlegungen zum Entstehungsprozess der Ausscheidungen verknüpft. Alle allgemeinen Feststellungen über die entwickelten Modelle werden an Hand des im jeweiligen Kapitel behandelten Modellsystems praktisch unterlegt. So werden z. B. in Kapitel 3 die Auswirkungen der Packungsdichte auf die Streufunktion an SANS-Daten für ultrafein nanokristallisiertes $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ Glas behandelt. Im Teil II, bei der Untersuchung fraktaler Strukturen wird diese Herangehensweise beibehalten. Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Teil I der Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von Nanostrukturen mittels Neutronen-Kleinwinkel-Streuung. In Kapitel 2 wird ausgehend von Fragen, die bei der Untersuchung der Nanokristallisation des amorphen Metalls $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ aufgeworfen werden, eine analytische Streufunktion für ein verdünntes System polydisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen abgeleitet. Ausgangspunkt dafür sind Überlegungen zur diffusionskontrollierten Phasentransformation und einem daraus resultierenden Aufbau der Diffusionszonen in Abschnitt 2.3. In Abschnitt 2.4 werden die Kleinwinkel-Streuamplituden für monodisperse und polydisperse Systeme an durch Diffusion entstandenen Teilchen bestimmt. Zugrunde gelegt wird eine der üblichen Log-Normalverteilung sehr ähnliche Verteilungsfunktion für die Teilchengrößen, die Gammaverteilung. Arbeiten von HERMANN, WIEDENMANN und UEBELE (1997) und WIEDENMANN (1999) liefern Hinweise, dass die in diesem Material auftretenden fer-

romagnetischen Nanokristalle von einem Gebiet mit wesentlich geringer Magnetisierbarkeit als die amorphe Matrix und die Ausscheidung selbst umgeben sind. Durch die Auswertung der Streudaten von WIEDENMANN (1999) mit dem neuen Modell werden im Abschnitt 2.5 sehr gute Parameterschätzer und Fehlerabschätzungen für dieselben gewonnen. Dabei wird auf die Auswirkungen der Nichtlinearität des Modells und seine Auswirkungen auf die Regressionsanalyse eingegangen. Die Verwendung der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung mit polarisierten Neutronen und die angemessene theoretische Beschreibung der Streuamplituden liefern im Zusammenspiel die nötige Genauigkeit der Datenanalyse, um in Abschnitt 2.5.1 das *Inhibitor*-Modell quantitativ zu unterlegen. Dieses Modell kann erklären, wie das Wachstum der Nanokristalle gebremst wird. Damit liefert das hier erstmals auch quantitativ bestätigte *Inhibitor*-Modell einen Beitrag zur Erklärung des komplizierten Kristallisationsverhaltens amorpher metallischer Gläser.

- Im Kapitel 3 wird dieses Modell auf Strukturen ausgedehnt, in denen die möglichen Ausscheidungen nicht mehr als verdünnte Ansammlung betrachtet werden können. Dazu wird die in Kapitel 2 gewonnene Streufunktion mit dem PERKUS-YEVICK-Modell (siehe z. B. ASHCROFT und LEKNER 1966) für dicht gepackte Kugeln kombiniert. Diese Erweiterung wurde durch Fragestellungen induziert, die das Auftreten ultrafeiner nanokristalliner Ausscheidungen im metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ aufgeworfen haben. In Abschnitt 3.2 werden dieses System und die an ihm durchgeführten Experimente vorgestellt. Es folgt im Abschnitt 3.3 die Streuamplitude für dicht gepackte Systeme polydispenser Ausscheidungen mit Diffusionszonen. Die Kleinwinkel-Streuexperimente, welche am HMI in Berlin durchgeführt wurden, werden im Abschnitt 3.4 mit diesem Modell ausgewertet. Gleichzeitig wird die Wirkung der verschiedenen Modellparameter auf die Streufunktion diskutiert. Das liefert neben einer anschaulichen Vorstellung vom Einfluss der Packungsdichte Hinweise für die Erklärung des Ablaufes der Phasentransformation in diesem speziellen Glas. Im Abschnitt 3.4.1 werden die gewonnenen Ergebnisse im Rahmen anderer experimenteller Befunde speziell der Resultate aus den DSC-Untersuchungen ausgewertet. Mit Hilfe hochauflösender TEM-Bilder und Ergebnissen aus der Röntgendiffraktionsanalyse wird ein neues Modell für den Ablauf der Entstehung ultrafeiner Nanoausscheidungen in dem metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ vorgeschlagen. Dieses basiert auf einem Zusammenspiel von energetischen Prozessen bei der Bildung lokaler Nahordnungszonen im amorphen Material und diffusionsgesteuerter Nanokristallbildung. Nur beide Aspekte zusammen können die unterschiedlichen Resultate der umfangreichen Untersuchungen am amorphen metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ erklären.
- Teil II der Arbeit behandelt Fragen der Kleinwinkel-Streuung an fraktalen Strukturen. Hier werden, motiviert durch Experimente an einem speziellen Material, unterschiedliche Modellfunktionen zur Beschreibung der Streuamplitude genutzt. Zur Untersuchung fraktaler Nanostrukturen sind im Vergleich zu Kapitel 2 und Kapitel 3 andere mehr auf die globale Struktur ausgerichtete Konzepte nötig. Die Besonderheiten dieser fraktalen Strukturen werden im Abschnitt 4.2 besprochen. Ausgehend von einem Modell zufälliger Polyeder wird in Abschnitt 4.3 eine exakter Ausdruck für die Streu-

amplitude (nach HERMANN und OHSER 1992, HERMANN 1994) abgeleitet. Die nicht-analytische Streuamplitude wird zur Auswertung von Streudaten an Zementproben benutzt. Einige Ergebnisse dieser Experimente zeigen, dass eine alleinige Beschreibung der Strukturen als Oberflächenfraktal nicht ausreicht, um das vorhandene Datenmaterial zu interpretieren. Das Modell von WONG und CAO (1992) zeigt anhand von computergenerierten Fraktalen einen möglichen Weg der Kopplung von Oberflächen- und Volumenfraktalen. Im Abschnitt 4.4 wird dieses Modell vorgestellt und seine Anwendbarkeit auf experimentell gewonnene Daten untersucht. Die Auswertung dieser Experimente durch optimale Anpassung der Modellparameter mittels nichtlinearer Regressionsanalyse bestätigt die Verwendbarkeit des gekoppelten Fraktalmodells von WONG und CAO (1992) auch an realen Strukturen. Es werden aber Einschränkungen deutlich, die aus der beschränkten Skalierbarkeit der Kleinwinkel-Streudaten im Vergleich zu den computererzeugten Daten herrühren.

- In den folgenden Anhängen wird auf in der Arbeit verwendete Begriffe und Methoden vertiefend eingegangen. Das betrifft einige grundlegende Bemerkungen zur Technik der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung in *Anhang A*. In *Anhang B* werden die Hintergründe der nichtlinearen Regressionsanalyse diskutiert, soweit sie in dieser Arbeit von Bedeutung sind und in ihr verwendet werden. Die für die Analyse von Keimbildungs- und Wachstumsvorgängen etablierte Methode der DSC-Analyse (siehe auch CHEN und SPAEPEN 1992) wird in *Anhang C* vorgestellt. Ihre Implikationen liefern wichtige Hinweise für den in Kapitel 3 behandelten Strukturbildungsprozess. Im Anhang D werden die verschiedenen Verteilungsfunktionen für Teilchengrößen gegenübergestellt. Ein Literaturverzeichnis und die Danksagung schließen die Arbeit ab.

Teil I.

Nanoteilchen und Kleinwinkel-Streuung

2. Polydisperse sphärische Teilchen mit Diffusionszonen

2.1. Überblick

Überlegungen zu Bildungs- und Wachstumsmechanismen kristalliner Ausscheidungen in einer amorphen Matrix liefern einen Ansatz für die Konzentrationsverteilungen der verschiedenen Atome in deren Umgebung. Es wird ein darauf aufbauender, neu entwickelter analytischer Ausdruck für die Neutronen-Kleinwinkel-Streuintensität an diesen Strukturen vorgestellt (HEINEMANN, HERMANN, WIEDENMAN, MATTERN und WETZIG 2000). Dieser beschreibt erstmals in geschlossener, analytischer Form den Verlauf der Streukurve für ein verdünntes System polydisperser sphärischer Teilchen mit Diffusionszonen, welche in eine homogene Umgebung (amorphe Matrix) eingebettet sind. Der entwickelte Formalismus wird mittels einer nichtlinearen Regressionsanalyse auf Daten aus Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimenten mit polarisierten Neutronen angewendet. Untersucht werden nanokristalline Ausscheidungen des metallische Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$. Diese Nanoteilchen sind ferromagnetisch, so dass sowohl Aussagen über die chemische wie auch die magnetische Mikrostruktur gemacht werden können. Das Ergebnis der Analyse sind Werte für die Kern- und Magnetstreu­längendichten, die es erlauben, das *Inhibitor*-Konzept quantitativ zu überprüfen. Dieses Modell wurde zur Erklärung der experimentell beobachteten Größenbeschränkung der Ausscheidungen während der Nanokristallisation entwickelt. Es kann jetzt erstmals, mit quantitativen Aussagen über die Verteilung verschiedener Atomsorten während der Entstehung der kristallinen Bereiche, überzeugend bestätigt werden. Im Fall des amorphen metallischen Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ ergibt sich im Ergebnis der Interpretation der Kleinwinkel-Streuexperimente, dass die beobachteten Nanokristalle vom Fe_3Si -Typ von einer mit Niob angereicherten Schale umgeben sind, welche das weitere Wachstum der Ausscheidungen bremst. Mit Hilfe polarisierter Neutronen gelingt es, zusätzlich zu zeigen, dass die Signale aus der Magnet- und Kernkleinwinkel-Streuung den selben lokalen Ursprung haben. Weiterhin wird durch diese Technik die Trennung der Kern- und Magnetstreuanteile genauer, was sich positiv auf die Qualität der Regressionsanalyse auswirkt.

2.2. Motivation, Nanokristallisation des metallischen Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$

Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen werden oft als grundlegende Prozesse genutzt, um Nanostrukturen in Festkörpern zu präparieren. Ausgangspunkt dafür sind oft die amorphen Vorstufen dieser Materialien. Sie sind wegen ihrer interessanten physikalischen und technischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Weichmagnetismus (YOSHIZAWA, OGUMA und YAMAUCHI 1988, YOSHIZAWA 1999) oder Hartmagnetismus (SUZUKI, MAKINO, INOUE und MASUMOTO 1991, INOUE, TAKEUCHI, MAKINO und MASUMOTO 1995) von einiger technologischer Bedeutung. Die mittlere Größe, die Größenverteilung und die Volumenanteile der Nanokristalle in der amorphen Restmatrix sind wichtige Strukturparameter. Diese haben wesentlichen Einfluss auf die spezifischen Eigenschaften der entstehenden Materialien. Zur weiteren Aufklärung von Struktur-Eigenschaftskorrelationen ist es deshalb wichtig, den mikroskopischen Mechanismus zu verstehen, welcher die Transformation des amorphen Ausgangszustandes in einen nanokristallinen Endzustand kontrolliert. In der Literatur werden verschiedene Mechanismen zur Erklärung dieses Transformationsprozesses besprochen. So diskutieren KÖSTER, RÜDIGER und MEINHARDT (1999) zwei Arten von Mustern.

1. Phasenseparation im amorphen Ausgangszustand und nachfolgende Kristallisation von mindestens einer dieser Phasen.
2. Steigende Keimbildungsrate bei gleichzeitig sinkender Wachstumsrate der Kristallite.

Die Entmischung amorpher metallischer Gläser auf einer Nanometer-Skala wurde ebenfalls von WARLIMONT (1984) beschrieben und diskutiert. Für eine große Klasse von amorphen metallischen Gläsern wird das von KÖSTER et al. in Punkt 2 beschriebene Verhalten beobachtet. Beim Anlassen dieser oft vielkomponentigen amorphen Legierungen bilden sich nanometergroße Ausscheidungen. Diese wachsen bei weiterer zielgerichteter Temperaturbehandlung aber nur bis zu bestimmten Durchmessern. Dafür erhöht sich der Volumenanteil der Nanokristalle in der amorphen Matrix oft beträchtlich (siehe z. B. Abbildung 2.2). Thermodynamische Argumente sprechen aber eher für die Bildung großer Kristalle anstelle vieler kleiner. Um den Kristallisationsprozess dieser Materialien und speziell die geringe Größenverteilung der nur nanometergroßen Kristallite zu erklären, sind einige Änderungen an den Modellvorstellungen nötig. Das wird deutlich, wenn das folgende Experiment betrachtet wird. Eine Probe des amorphen metallischen Glases $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ wurde durch Rascherstarrung aus der Schmelze (MATTERN und MÜLLER 2000, MATTERN, MÜLLER, STILLER und DANZIG 1994) hergestellt und anschließend bei 723 K für 4 h geglüht. Diese Wärmebehandlung bei relativ geringen Temperaturen im Vergleich zur Kristallisationstemperatur führt zu einer sehr geringen Kristallisationsrate. Die relativ lange Anlasszeit garantiert ein ungestörtes Wachstum der Fe_3Si -artigen Nanokristalle.

In der Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)-Aufnahme in Abbildung 2.1 lassen sich Ausscheidungen mit einem Durchmesser zwischen 5 nm und 15 nm erkennen. Mit der Röntgendiffraktionsanalyse (MATTERN und MÜLLER 2000) wird ein Volumenanteil der Kristallite von etwa 2% und ein mittlerer Teilchendurchmesser \bar{D} von ungefähr 10 nm bestimmt. Das bedeutet, die maximale Größe der Kristalle wird nicht durch die Konkurrenz

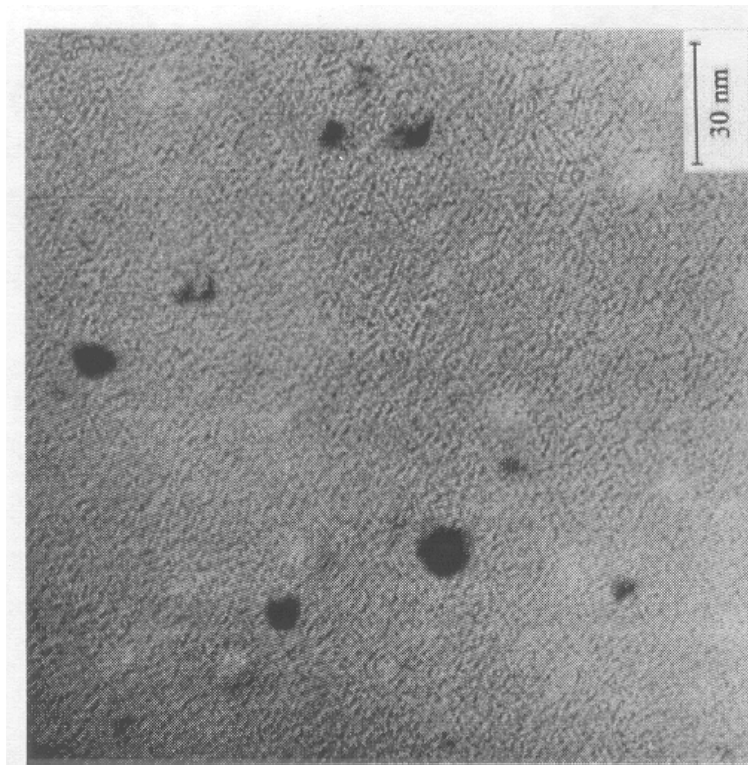


Abbildung 2.1: TEM-Aufnahme des metallischen Glases FINMET mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, nach einer 4-stündigen Temperaturbehandlung bei 723 K. Der Volumenanteil der $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ -Ausscheidungen beträgt etwa 2%.

zwischen Keimbildungs- und Wachstumsrate bestimmt. Auch eine Wachstumsbegrenzung durch das Zusammenstoßen der Diffusionszonen (FOLEY, ALLEN und PEREPEZKO 1997) scheidet aus. Eine Erklärung mit Hilfe des in HERMANN, MATTERN, ROTH und UEBELE (1997) behandelten *Inhibitor*-Konzepts bietet sich an und wird im Folgenden eine Bestätigung erfahren. In Abschnitt 2.5.1 wird diese Modellvorstellung am Beispiel des untersuchten Systems und mit den Ergebnissen aus der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung ausführlich erläutert. Wenn es gelingt, den Mechanismus dieser Größenwachstumsbegrenzungen möglichst exakt aufzuklären, kann dieser Prozess durch eine günstige Wahl der Zusammensetzung der Materialien und die Parametereinstellung bei der Temperaturbehandlung gezielt gesteuert werden. Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimente können wesentliche Beiträge für die Untersuchung und Kontrolle des angestrebten Endzustandes liefern.

Wenn das Teilchenwachstum durch Diffusion kontrolliert wird, können die Kleinwinkel-Streuintensitäten nicht mehr im Rahmen bekannter Zweiphasen-Modelle interpretiert werden. Mit dem Konzentrationsprofil eines einzelnen Teilchens, welches durch die Lösung der dazugehörigen Diffusionsgleichung gewonnen werden kann (siehe z. B. AARON, FAINSTEIN und KOTLER 1970), lassen sich theoretische Streuamplituden bestimmen, die über diese Zweiphasen-Modelle hinausreichen. Wenn kontinuierliche Keimbildung in Betracht gezogen wird, ist zu erwarten, dass die entstehenden Teilchen nicht monodispers sein werden. Um möglichst detaillierte Aussagen über die Streufunktion machen zu können, wird

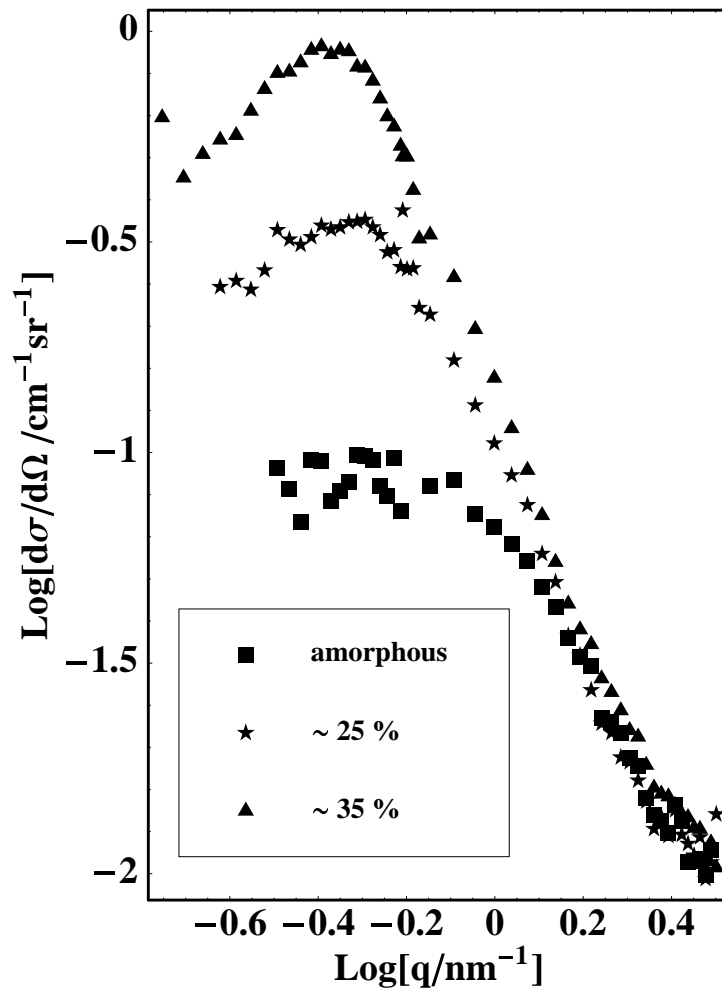


Abbildung 2.2: SANS-Experimente am metallischen Glas FINMET mit der Zusammensetzung $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$. Nach unterschiedlicher Temperaturbehandlung ergibt sich eine deutliche Zunahme des Volumenanteils der beobachteten nanokristallinen Ausscheidungen. Röntgen- und TEM-Untersuchungen können nachweisen, dass die Größe der Ausscheidungen nur sehr gering zunimmt.

notwendig sein, eine Verteilung der Teilchengrößen anzunehmen. Diese Ideen bilden die Grundlage für ein geometrisches Modell, welches hier entwickelt und auf ein spezielles Material beispielhaft angewendet wird. Bei der Kleinwinkel-Streuung an Proben mit Volumenanteilen, wie sie in Abbildung 2.2 zu sehen sind, kommt es zur Interferenz der lokalen Streuamplituden einzelner Teilchen untereinander. Dieser Packungseffekt erschwert es deutlich, exakte Aussagen über den Aufbau eines einzelnen Konzentrationsprofils zu erhalten. Aus diesem Grund wurde eine Probe mit einem möglichst geringen Volumenanteil an Aus-

scheidungen hergestellt (siehe Abbildung 2.1). Die Teilchen-Teilchen-Interferenzen für sehr kleine Packungsdichten (große mittlere interpartikuläre Abstände) lassen sich dann praktisch vernachlässigen. Dies wird z. B. in der Abbildung 3.15 in Kapitel 3 bestätigt. Dort wird der Einfluss der Packungsdichte mit in Betracht gezogen. Für kleine Packungsdichten gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen Volumenanteil und Streuintensität. Das entspricht einem vernachlässigbaren Einfluss der interpartikulären Interferenzen. Da das untersuchte Material zusätzlich ferromagnetisches Verhalten zeigt, werden polarisierte Neutronen für die Untersuchung eingesetzt, was den Informationsgehalt der Streudaten zusätzlich vergrößert.

2.3. Diffusionskontrollierte Phasentransformation

Aus der exakten Lösung der Diffusionsgleichung für sphärische Teilchen kann eine Näherungsdarstellung des räumlichen Konzentrationsprofils gewonnen werden. Mit einem relativen Fehler von weniger als 0,1% ist das ein ausgezeichnetes Modell, um analytische Kleinwinkel-Streuamplituden für diese Ausscheidungen zu berechnen.

Zur Beschreibung der raum-zeitlichen Änderung des Konzentrationsprofils $\eta(\mathbf{r}, t)$ um eine Ausscheidung mit der Konzentration η^c muss die folgende Diffusionsgleichung gelöst werden (AARON et al. 1970):

$$\tau \nabla^2 \eta(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

Für Ausscheidungen mit sphärischer Symmetrie, kugelförmige Teilchen mit dem Radius R , vereinfacht sich die Gleichung (2.1) zu:

$$\tau \left(\frac{\partial^2 \eta(r, t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial r} \right) = \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial t}. \quad (2.2)$$

Es wird angenommen, dass die Matrix mit der Konzentration η^a unendlich ausgedehnt ist, und der Volumendiffusionskoeffizient τ näherungsweise konstant bleibt. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich Randbedingungen formulieren, die zur Lösung der Gleichung (2.1) benötigt werden.

$$\eta(R, t) = \eta^i \quad \text{für} \quad 0 < t \leq \infty \quad (2.3)$$

$$\eta(r, 0) = \eta^a \quad \text{für} \quad r > R \quad \text{und} \quad (2.4)$$

$$\eta(\infty, t) = \eta^a \quad \text{für} \quad 0 \leq t \leq \infty \quad (2.5)$$

Mit η^i wird die Konzentration an der Stelle $\eta(r = R)$, der Phasengrenze Matrix-Ausscheidung, bezeichnet. Neben diesen Randbedingungen gibt es einen erhaltenen Fluss, was sich durch ein Gleichgewicht zwischen der Änderung der Konzentration am Rand der Ausscheidung und dem Anwachsen der Teilchen darstellen lässt.

$$(\eta^c - \eta^i) \frac{dR(t)}{dt} = \tau \left. \frac{\partial \eta(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (2.6)$$

Es wird auch hier näherungsweise angenommen, dass der Aufbau der Ausscheidungen und damit η^c unabhängig von Ort ($r < R$) und der Zeit t ist. Mit diesen Annahmen lässt sich die einer Wärmeleitungsgleichung ähnliche Differentialgleichung exakt lösen (siehe z. B. CARSLAW und JAEGER 1959).

$$\begin{aligned}\eta(r, t) &= \eta^c \quad \text{für } r < R \quad \text{und} \\ \eta(r, t) &= \eta^a + \frac{2\lambda (\eta^i - \eta^a)}{\exp(-\lambda^2) - \sqrt{\pi} \lambda \operatorname{Erfc}(\lambda)} \times \\ &\quad \times \left(\frac{\sqrt{\tau t}}{\exp(\frac{r^2}{4\tau t})} - \frac{\sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}(\frac{r}{2\sqrt{\tau t}})}{2} \right) \\ &\quad \forall r \geq R\end{aligned}\tag{2.7}$$

$$\text{mit } \operatorname{Erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\pi} \int_0^z dx \exp(-x^2)\tag{2.8}$$

Darin ist die Größe λ Lösung der Gleichung (2.9) und nur vom Verhältnis der Konzentrationsunterschiede $(\eta^a - \eta^i)$ und $(\eta^c - \eta^i)$ abhängig .

$$2\lambda^2 \left(1 - \exp(\lambda^2) \sqrt{\pi} \lambda \operatorname{Erfc}(\lambda) \right) = \frac{\eta^a - \eta^i}{\eta^c - \eta^i}\tag{2.9}$$

Mit dieser Lösung und Gleichung (2.6) ergibt sich die zeitliche Entwicklung des Radius der Ausscheidungen $R(t)$ zu:

$$R(t) = 2\lambda \sqrt{\tau t} .\tag{2.10}$$

Im Konturdiagramm (Abbildung 2.3) der Konzentration $\eta(r, t)$ ist das die Kurve, welche den Rand zwischen dem schwarz dargestellten Teilchen und der Matrix definiert.

Es ist zu erkennen, dass Linien gleicher Konzentration eine räumliche Ausdehnung proportional zu $\sqrt{\tau t}$ besitzen. Eine charakteristische Länge l der Diffusionszone, die sich auf eine bestimmte Konzentration an dieser Stelle bezieht, wird demzufolge auch proportional zur Größe der Ausscheidung R sein. Dies wird bei der Betrachtung der Näherungslösung für das Konzentrationsprofil eine Rolle spielen. Für sphärische Teilchen in einer amorphen Matrix, welche von einer Diffusionszone umgeben sind, lässt sich eine sehr gute Näherung für das exakte Konzentrationsprofil finden (KOHLEBRECHER, WIEDENMANN und WOLLENBERGER 1996, HERMANN, WIEDENMANN und UEBELE 1997).

$$\eta(r) = \eta^c \Xi(R - r) + \left[\eta^a - (\eta^a - \eta^i) e^{(R-r)/l} \right] \Xi(r - R)\tag{2.11}$$

Mit $\Xi(x)$ der Einheitssprungfunktion:

$$\Xi(x) = \begin{cases} 0 & : x < 0 \\ 1 & : x \geq 0 \end{cases} .$$

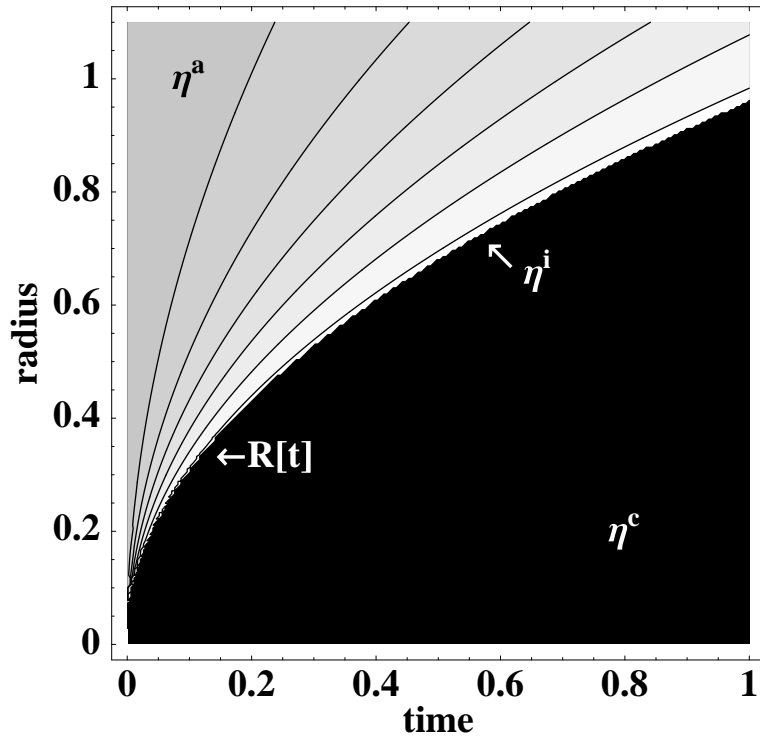


Abbildung 2.3: Zweidimensionales Konturdiagramm der Lösung der Diffusionsgleichung $\eta(r, t)$ für sphärische Ausscheidungen. Die Größe der Teilchen $R(t)$, zu erkennen als Rand des Gebietes mit der Dichte η^c , wächst proportional zur Quadratwurzel der Zeit. Der numerische Wert der Dichten η^j wurde hier in Graustufen umgesetzt. Die schwarz dargestellte Dichte η^c der Ausscheidung fällt am Rand auf den Wert η^i ab, um dann für große Abstände vom Zentrum auf den Matrixwert η^a anzusteigen.

In der Abbildung 2.4 sind sowohl die exakte Lösung η_{exact} aus Gleichung (2.7) als auch die Näherung η_{approx} aus Gleichung (2.11) dargestellt. Die Qualität des Ansatzes, die von den Konzentrationsunterschieden abhängig ist, wird in Abbildung 2.4 deutlich. Für physikalisch relevante η ist die Näherungslösung praktisch nicht von der exakten zu unterscheiden.

Die Bedeutung der Parameter R , η^c , η^i und η^a geht klar aus der Abbildung 2.4 hervor und ist identisch für die exakte (2.7) und die Näherungslösung (2.11). In der exakten Lösung taucht der Parameter l nicht auf, dieser muss sich daher auf gegebene physikalische Größen, zumindest im Prinzip, zurückführen lassen. Wenn die Ausscheidungen nach einer gewissen Zeit $t_0 = \frac{R^2}{4\lambda^2\tau}$ die Größe R erreicht haben und das Wachstum dort aufhört, stellt

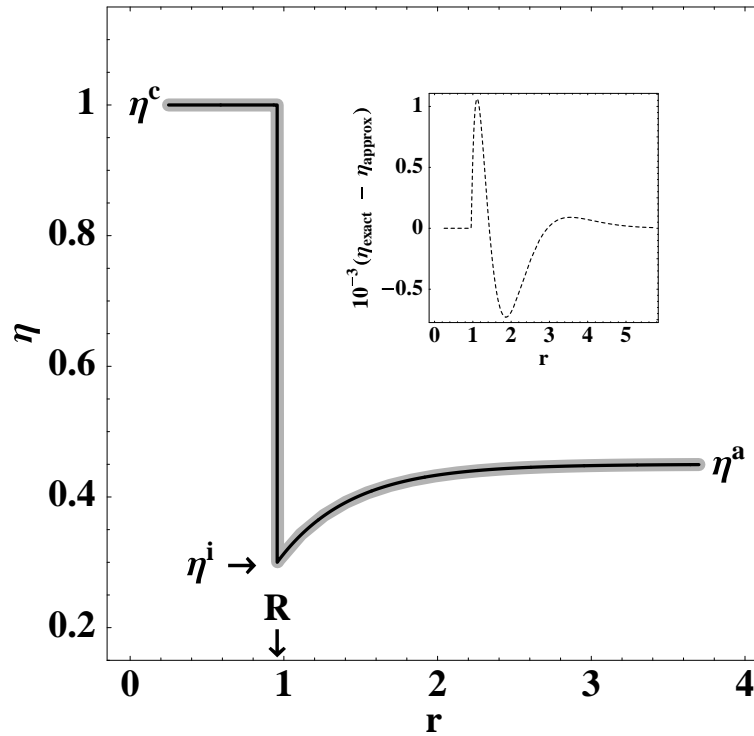


Abbildung 2.4: Vergleich der Konzentrationsprofile einer sphärischen Ausscheidung mit einer Näherungsdarstellung. Grau gezeichnet ist das Ergebnis der Lösung der Diffusionsgleichung, schwarz die benutzte Näherung für das Diffusionsprofil. Das eingefügte Bild zeigt die Differenz beider Verläufe mit einem maximalen Fehler von etwa 0.1 %.

sich folgendes zeitunabhängiges Konzentrationsprofil ein.

$$\eta_{exact}(r) = \eta^c \Xi(R - r) + \Xi(r - R) \times \left(\eta^a + \frac{\lambda (\eta^i - \eta^a)}{\exp(-\lambda^2) - \lambda \sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}(\lambda)} \times \left(\frac{R}{e^{\frac{r^2 \lambda^2}{R^2}} r \lambda} - \sqrt{\pi} \operatorname{Erfc}\left(\frac{r \lambda}{R}\right) \right) \right) \quad (2.12)$$

Die Bedeutung des Parameters l ergibt sich beim Vergleich des Wertes η_{approx} aus Gleichung (2.11) an der Stelle $R + l$, mit dem Wert von η_{exact} aus Gleichung (2.12) am selben

Ort.

$$\begin{aligned} \eta_{approx}(R+l) &\equiv \eta_{exact}(R+l) \\ \eta^a - \frac{(\eta^a - \eta^i)}{e} &= \eta^a - \frac{2R(\eta^c - \eta^i)\lambda^2}{\exp(\frac{l(l+2R)\lambda^2}{R^2})(l+R)} + \\ &+ 2\exp(\lambda^2)\sqrt{\pi}(\eta^c - \eta^i)\lambda^3 \operatorname{Erfc}\left(\frac{(l+R)\lambda}{R}\right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Gleichung (2.13) ist im Allgemeinen nicht explizit nach l auflösbar. Aus Abbildung 2.3 und der Struktur der Lösungen von Gleichung (2.1) und (2.6) folgt, dass für Linien gleicher Konzentration

$$r(t)|_{\eta=const} \propto \sqrt{\tau t} \quad \text{für } r \geq R \quad (2.14)$$

gilt. Aus Gleichung (2.10) folgt dann, dass l proportional zum Radius R der Ausscheidungen ist. Die Proportionalitätskonstante hängt nur noch von den Konzentrationen η^c , η^i und η^a ab. Für die weiteren Überlegungen wird l als ein unabhängiger Parameter betrachtet. Das macht es möglich, eine analytische Streufunktion für diese Ausscheidungen abzuleiten.

2.4. Kleinwinkel-Streuamplitude für kleine Packungsdichten

In diesem Abschnitt wird gezeigt, wie ausgehend von der Näherungslösung für das Konzentrationsprofil einer einzelnen Ausscheidung Gleichungen für die messbare Größe Wirkungsquerschnitt gewonnen werden können. Dann werden die Voraussetzungen zur Durchführung dieser Experimente diskutiert und die Verwendung spezieller Techniken begründet.

Für Strukturen mit einer charakteristischen räumlichen Ausdehnung zwischen 1 nm und etwa 1000 nm stellen thermische Neutronen eine ausgezeichnete Sonde zur experimentellen Untersuchung ihres Aufbaus dar. Die Neutronen-Streuung profitiert davon, dass das Neutron, obwohl es keine elektrische Ladung trägt, ein relativ großes magnetisches Moment besitzt. Es wechselwirkt somit nicht nur rein nukleonisch mit der Kernmaterie verschiedener Atomsorten auf sehr spezifische Weise, sondern auch mit deren magnetischen Momenten. Diese magnetische Wechselwirkung ist etwa von der selben Stärke wie die nukleare und damit eröffnen sich vielfältige Messmethoden gerade für magnetische Systeme. Eine Möglichkeit, die chemische und magnetische Struktur einer Probe gleichzeitig zu beleuchten, ist für das Verständnis nanometerskaliger Gefüge oft von großer Bedeutung. Die gesuchten Informationen lassen sich aus den Streudaten ableiten, indem der Streuprozess der Neutronen an den Atomen näher untersucht wird. Das Signal in den Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimenten ergibt sich als Zahl der in einen Raumwinkel $d\Omega$ gestreuten Teilchen dN . Diese Anzahl ist proportional zum Quadrat der Streuamplitude $F(q)$.

$$\frac{dN}{d\Omega} \propto \frac{A_0^2}{r^2} I(q) \propto \frac{A_0^2}{r^2} |F(q)|^2 \quad (2.15)$$

A_0 ist die Amplitude des einfallenden Strahls und r der Abstand zwischen dem Detektor und dem Streuzentrum. Für Neutronen mit einer Wellenlänge λ , welche elastisch unter einem Winkel von 2Θ gestreut werden, ergibt sich für den Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ ein absoluter Wert von:

$$q = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} . \quad (2.16)$$

Der Wert für die Streuamplitude $F(q)$ im Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperiment ergibt sich aus der asymptotischen Lösung der Wellengleichung in erster Bornscher Näherung (siehe z.B. SAKURAI 1985). Diese Lösung lässt sich darstellen als Summe der Amplituden einfallender ebener Wellen mit dem Impuls \mathbf{k}_0 und einer Überlagerung von Amplituden gestreuter Kugelwellen, die den Impuls \mathbf{k} nach der Wechselwirkung mit dem Streuer tragen (siehe auch Anhang A). Am Ort \mathbf{r} wird dann eine resultierende Wellenfunktion $\Phi(\mathbf{r})$ vorgefunden.

$$\Phi(\mathbf{r}) = A_0 e^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}} \left(1 + \frac{1}{4\pi r} \int b(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}'} d^3\mathbf{r}' \right) \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } b(\mathbf{r}) &= \sum_i^N b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \\ \text{und } F(\mathbf{q}) &\propto \int b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \end{aligned}$$

Wie schon erwähnt, werden mit den in der Kleinwinkel-Streuung verwendeten Wellenlängen $\lambda \sim 1$ nm keine einzelnen Streuer auflöst.¹ Die diskreten Streuamplituden der Atomsorten b_i können so mit guter Genauigkeit durch eine lokal gemittelte Streulängendichte $\eta(r)$ ersetzt werden.

$$\eta_n = \bar{\rho} \frac{\sum_j^{N_j} c_j b_j}{\sum_j^{N_j} c_j m_j} \quad (2.18)$$

Hier steht $\bar{\rho}$ für die mittlere Massendichte, m_i für die Atommasse und c_i für die Konzentration der Atomsorte i im Volumen dV . Für die Kernstreuamplitude $F_n(q)$, die ihre Ursache in der starken Wechselwirkung zwischen Atomkern und Neutron hat, sind die verschiedenen Kernstreulängendichten η_n verschiedener Probenregionen für den Streukontrast ausschlaggebend. Das Neutron wechselwirkt aber auch mit den magnetischen Momenten der Atome. Diese werden entweder durch die Ladungsverteilung im Kern selbst hervorgerufen oder durch die elektronische Struktur der Atomhülle erzeugt. Die mittlere Stärke dieser Wechselwirkung für eine als homogen betrachtete Region dV kann durch eine magnetische Streulängendichte η_m charakterisiert werden. Fluktuationen in η_m führen zu magnetischen

¹Die Kernradien (Kernstreuung) bewegen sich im Größenbereich von Femtometern. Die Atomradien (Magnetstreuung) im Größenbereich von 0,1 nm.

Streukontrasten, welche zur Bestimmung einer magnetischen Streuamplitude $F_m(q)$ genutzt werden. Die magnetische Streulängendichte lässt sich wie folgt berechnen:

$$\begin{aligned} \eta_m &= \bar{\rho} \sum_j^{N_j} c_j \left(\gamma \frac{e^2}{2mc^2} \right) \mathbf{M}_j \bigg/ \sum_j^{N_j} c_j m_j \\ &\sim \left(\gamma \frac{e^2}{2mc^2} \right) \frac{\mathbf{B}_s}{\mu_0 \mu_B}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Mit $\gamma = -1.913$ wird das magnetische Moment des Neutrons gemessen in *nuklearen Magnetonen* bezeichnet. \mathbf{M}_j ist das magnetische Moment eines Atoms der Sorte j in *Bohrschen Magnetonen* μ_B und \mathbf{B}_s ist das lokale magnetische Sättigungsfeld gemessen in Tesla. Durch den Vektorcharakter der magnetischen Streulängendichte muss selbst bei homogenen und isotropen Proben mit einer Anisotropie, das heisst Richtungsabhängigkeit der Streuamplitude, gerechnet werden. Das soll für einfache Spezialfälle vorgestellt werden. Für unpolarisierte Neutronen, was bedeutet, dass in einem Ensemble keine Spinrichtung der einfallenden Neutronen ausgezeichnet ist, kann das gesamte Kleinwinkel-Streusignal in zwei Teile aufgespalten werden. In einen isotropen Teil I_{iso} und einen anisotropen Teil I_{aniso} .

$$\begin{aligned} I(q, \Psi) &= I_{iso}(q) + I_{aniso}(q, \Psi) \\ &= A(q) + B(q) \sin^2 \Psi \end{aligned} \quad (2.20)$$

Darin übernimmt Ψ die Rolle des Azimutwinkels zwischen \mathbf{M} und \mathbf{q} (siehe Abbildung 2.5).

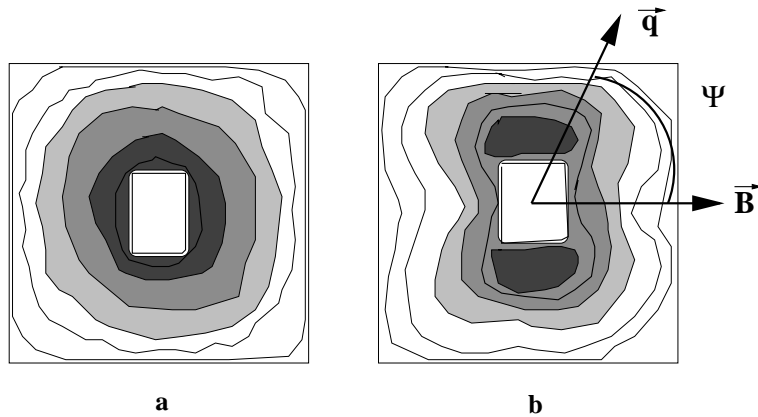


Abbildung 2.5: Die Abbildungen a) und b) zeigen eine schematische Darstellung der Streuintensitäten für die reine Kernstreuung a) und den Verlauf bei Anwesenheit eines Magnetfeldes b). Die Anisotropie in Abbildung b) hat ihre Ursachen im Vektorcharakter der magnetischen Streulänge der Atome, deren Vorzugsspinorientierung durch das äußere Magnetfeld mehr oder weniger exakt ausgerichtet wird.

Bei der vollständigen Ausrichtung der mikroskopischen magnetischen Momente an ein äußeres Feld \mathbf{H} kann der magnetische Anteil separiert und durch den anisotropen Teil des Streusignales $I_{aniso}(q, \Psi) = F_m^2 \sin^2 \Psi$ beschrieben werden. Die Kernstreuung wird dann allein durch den isotropen Teil $I_{iso}(q) = F_n^2$ des Streusignales bestimmt. In allen anderen Fällen zwischen der zufälligen Orientierung der Momente (z.B. bei $\mathbf{H} = 0$) und der

perfekten Ausrichtung aller magnetischen Momente am äußeren Feld ist der magnetische Streuanteil in beiden Teilen I_{iso} und I_{aniso} enthalten (siehe z. B. KOSTORZ 1991, DANZIG, WIEDENMANN und MATTERN 1998). Werden polarisierte Neutronen als Sonde genutzt, so ergeben sich durch die Möglichkeit, zwei Spinzustände unterscheiden zu können, qualitative und quantitative Verbesserungen bei der Untersuchung magnetischer Proben (siehe z. B. WIEDENMANN 1999). Es wird dann zwischen der Streuintensität für Neutronen, deren Spineigenzustände anti-parallel (I^+) oder parallel (I^-) zum Magnetfeld \mathbf{H} ausgerichtet sind, unterschieden (siehe auch Anhang A.2).

$$\begin{aligned} I^\pm(q, \Psi) &= A(q) + B^\pm(q) \sin^2 \Psi \\ &= \\ &= F_n^2 + \left\{ F_m^2 \mp 2\sqrt{\varepsilon} \varepsilon^{\mp \frac{1}{2}} P F_n F_m \right\} \sin^2 \Psi \end{aligned} \quad (2.21)$$

Die Größe $P = (N^+ - N^-)/(N^+ + N^-)$ definiert den Grad der Polarisation des einfallenden Neutronenstrahles. N^- (N^+) ist die Zahl der Neutronen mit dem Spin parallel (anti-parallel) zum magnetischen Feld, und ε beschreibt die Effektivität des Spin-Flippers, welcher die Polarisation der Neutronen umkehrt. Im Fall einer perfekten Ausrichtung aller magnetischen Momente am äußeren Feld und dem idealen Fall $\varepsilon P = 1$ lassen sich I_{on} und I_{off} aus dem Experiment zu:

$$I_{off}^{on} = F_n^2 + F_m^2 \pm 2F_n F_m = (F_n \pm F_m)^2 \quad (2.22)$$

bestimmen. Der gemischte Term in Gleichung (2.21) macht es sogar möglich zu testen, ob ein magnetisches Kleinwinkel-Streusignal den selben Ursprung wie das Kernstreusignal hat. Ist der Absolutwert des nuklearen- oder magnetischen Streukontrastes bekannt, so kann unter Verwendung polarisierter Neutronen, das Vorzeichen des jeweils anderen Streukontrastes ermittelt werden. Einer der wichtigsten Vorteile bei der Untersuchung magnetischer Strukturen mittels polarisierter Neutronen in der Kleinwinkel-Streuung ist jedoch die verbesserte Genauigkeit der Trennung des magnetischen Streuanteils vom absoluten Signal.

Aus diesen Vorüberlegungen wird klar, dass weitere vereinfachende Annahmen notwendig werden, um auf ein Strukturmodell für die Ausscheidung schließen zu können. So wird deutlich, dass es eine Wechselwirkung zwischen den gestreuten Wellen, die an verschiedenen Teilchen ihren Ursprung haben, geben wird. Wenn die exakte Verteilung dieser Teilchenorte in der Probe nicht bekannt ist, und das wird im Allgemeinen der Fall sein, lässt sich dieser Interferenzanteil nicht von der Amplitude einer am Einzelteilchen entstehenden Sekundärwelle trennen. Es ist demzufolge notwendig, diesen Wechselwirkungsanteil so klein wie möglich zu halten. Das wird durch eine geringe Teilchendichte bewirkt. Für ein verdünntes System von N_p Ausscheidungen in einem Probenvolumen V_0 kann so der Neutronen-Kleinwinkel-Streuquerschnitt näherungsweise durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{I(q)}{V_0} = \frac{N_p}{V_0} \int_0^\infty \omega(x) |F(q, [x])|^2 dx \quad (2.23)$$

Hierbei wurde berücksichtigt, dass die jetzt als isoliert betrachteten Teilchen keineswegs einen einheitlichen Aufbau aufweisen müssen. Die Verteilung bestimmter Eigenschaften

(wie z. B. des Radius)² soll durch eine Wahrscheinlichkeitsdichte beschrieben werden können. $\omega(x)$ ist dann die Wahrscheinlichkeitsdichte für den Parameter x einen Wert zwischen x und $x + dx$ zu finden, z. B. für den Radius R eines Teilchens aus dem Ensemble Werte zwischen R und $R + dR$ zu messen. Um die weitere Schreibweise zu vereinfachen, wird eine Abkürzung für eine Mittelung mit dieser Wahrscheinlichkeitsdichte eingeführt.

$$\langle |A|^2 \rangle_\omega = \int_0^\infty \omega(x) |A(x)|^2 dx \quad (2.24)$$

Für ein System nicht wechselwirkender monodisperser Teilchen (hier ist $\omega(x) = \delta(x - R)$) mit dem Volumen V_p und einem Volumenanteil c_a ergibt sich ein Neutronen-Kleinwinkel-Streusignal von:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{c_a}{V_p} |F(q, R)|^2. \quad (2.25)$$

2.4.1. Verdünnte monodisperse Systeme

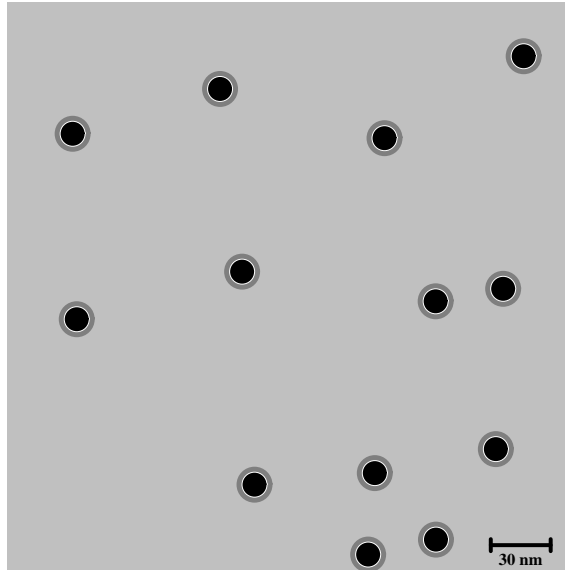


Abbildung 2.6: Ein typisches System monodisperser Ausscheidungen mit ihren Diffusionszonen, eingebettet in eine amorphe Matrix. Ihr Volumenanteil beträgt etwa 2% und die Keimeorte sind zufällig verteilt. Der dargestellte zweidimensionale Schnitt hat eine Kantenlänge von ungefähr 270 nm.

Für ein isotropes System monodisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen ergibt sich

²In diesem Fall ist $x = R$.

mit der Näherungslösung aus Gleichung (2.11) folgende Streuamplitude.

$$\begin{aligned} F^o(q, [R, l]) &= \frac{4\pi}{q} \int_0^\infty (\eta(r) - \eta^a) r \sin(qr) dr \\ &= F_{core}^o(q, [R]) + F_{shell}^o(q, [R, l]). \end{aligned} \quad (2.26)$$

Durch den identischen Aufbau aller Teilchen separiert die Streuamplitude für das System. Der Anteil, welcher durch den Streukontrast zwischen dem Kern der Ausscheidung und einer homogenen Umgebung mit der Dichte der Matrix zustande kommt, wird hier mit F_{core}^o bezeichnet und ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} F_{core}^o(q, [R]) &= (\eta^c - \eta^a) V_p^o f_{core}^o(q) \\ f_{core}^o(q, [R]) &= \frac{3 (\sin qR - qR \cos qR)}{q^3 R^3}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Der etwas komplexere Anteil, welcher durch den Streukontrast zwischen Diffusionszone und der Matrix zustande kommt und hier mit F_{shell}^o bezeichnet wird, ergibt sich zu:

$$\begin{aligned} F_{shell}^o(q, [R, l]) &= (\eta^i - \eta^a) V_p^o f_{shell}^o(q) \\ f_{shell}^o(q, [R, l]) &= \frac{3l (\mathcal{P}_{cos} \cos qR + \mathcal{P}_{sin} \sin qR)}{q (1 + l^2 q^2)^2 R^3} \\ \text{mit } \mathcal{P}_{sin} &= l - l^3 q^2 + R + l^2 q^2 R \\ \text{und } \mathcal{P}_{cos} &= l q \left(R + l (2 + l q^2 R) \right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

In Abbildung 2.7 wurde mit diesem Wirkungsquerschnitt das magnetische Streusignal aus der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung am System $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ angepasst. Es sind die für aus monodispersen Ensembles abgeleiteten Streufunktionen typischen vielen Nebenmaxima zu erkennen. Für die Absolutwerte der Parameter ergeben sich schon relativ gute Ergebnisse. Die Fehler der Parameterschätzer sind in diesem Fall jedoch so groß, dass eine quantitative Auswertung der Daten mit Rückschlüssen auf den inneren Aufbau der streuenden Teilchen nicht möglich ist.

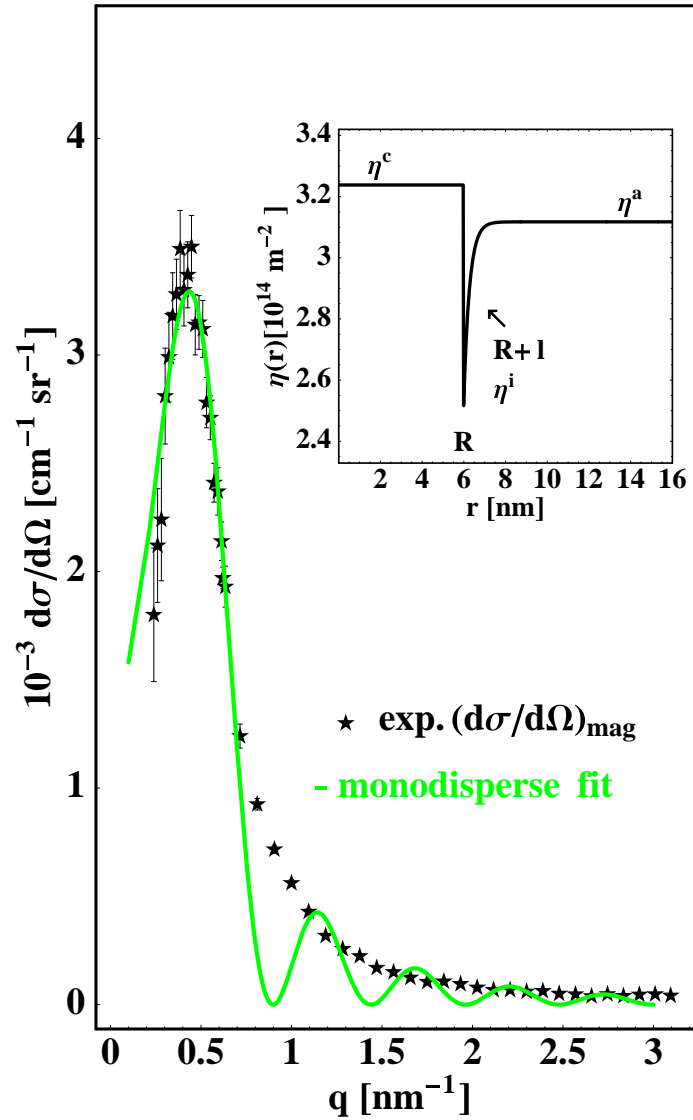


Abbildung 2.7: Experimentelle Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten und die mit dem für monodisperse Systeme gültigen Wirkungsquerschnitt angepasste Kurve für das $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System mit 2vol% an $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ -Ausscheidungen. Die eingefügte Grafik zeigt den räumlichen Verlauf der magnetischen Streulängendichte.

2.4.2. Verdünnte polydisperse Systeme

In der Natur sind wirkliche, durch innere Gesetzmäßigkeiten entstandene, monodisperse Systeme selten. Eine gewisse Verteilung von Parametern, wie die Größe der Ausscheidungen ist das, was üblicherweise gefunden wird.

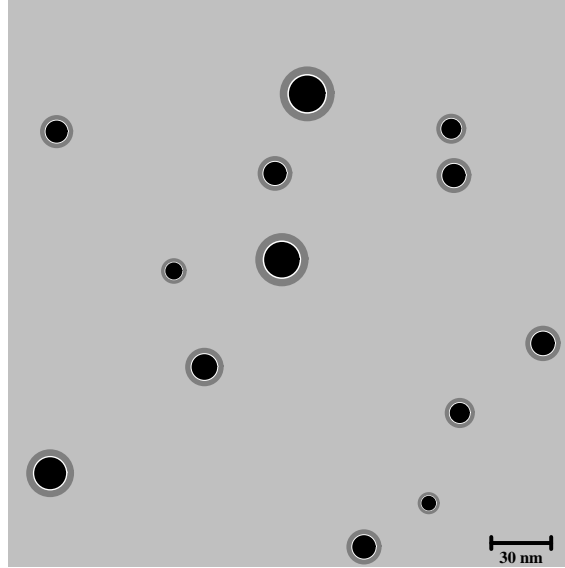


Abbildung 2.8: Ein typisches System polydisperser Ausscheidungen mit ihren Diffusionszonen in einer amorphen Matrix. Die Radien der Teilchen folgen einer Gammaverteilung mit dem Mittelwert von $\bar{R} = 6.01$ nm und einer Standardabweichung von $\sigma = 1.35$ nm. Ihr Volumenanteil beträgt etwa 2 % und die Keimeorte sind zufällig verteilt. Der dargestellte zweidimensionale Schnitt hat eine Kantenlänge von etwa 270 nm. Dieses schematische Bild, in dem die Ergebnisse der SANS-Experimente eingearbeitet wurden, kann mit der TEM-Darstellung dieser Probe in Abbildung 2.1 verglichen werden.

Andererseits wird die Gleichung (2.26) in der Praxis recht häufig benutzt, da sie mit einem analytischen Ausdruck für die Amplitude große Vorteile bei der Datenanalyse bietet. Um die Stärken dieser beiden Ansätze zu nutzen, wurde ein Modell entwickelt, bei dem die Radien der Ausscheidungen als gammaverteilt angenommen werden. Damit wird eine Integration der Gleichung (2.23) möglich. Eine Diskussion der Eigenschaften der Gammaverteilung und deren Bedeutung für diese Modellannahme findet im Anhang D statt. Zur besseren Handhabung der Resultate wurden für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\omega(x, [\bar{R}, s])$ die Parameter \bar{R} und s so gewählt, dass der Mittelwert sich zu \bar{R} und die Varianz sich zu s^2 ergeben (siehe auch Anhang D).

$$\omega(x, [\bar{R}, s]) = \frac{e^{-\frac{\bar{R}x}{s^2}}}{x \Gamma(\frac{\bar{R}^2}{s^2})} \left(\frac{\bar{R}x}{s^2} \right)^{\frac{\bar{R}^2}{s^2}} \quad (2.29)$$

Es lässt sich das mittlere Volumen \bar{V}_p der Teilchen ausrechnen.

$$\bar{V}_p[\bar{R}, s] = \frac{4\pi \bar{R}^3}{3} \left(1 + \frac{3s^2}{\bar{R}^2} + \frac{2s^4}{\bar{R}^4} \right) \quad (2.30)$$

Nach Integration von Gleichung (2.23) ergibt sich die Streuintensität für ein verdünntes System sphärischer Teilchen mit Diffusionszonen, deren Radien gammaverteilt sind:

$$I(q) = \bar{N}_p \int_0^\infty \omega(R) \left((F_{core}^o)^2 + 2F_{core}^o F_{shell}^o + (F_{shell}^o)^2 \right) dR. \quad (2.31)$$

Der Wirkungsquerschnitt nimmt die Form:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{c_a(\eta^c - \eta^a)^2 8\pi^2}{\bar{V}_p} \frac{1}{q^6} \times \\ &\times \left(\langle |f_c|^2 \rangle_\omega + \frac{\eta^i - \eta^a}{\eta^c - \eta^a} \langle |f_c f_s| \rangle_\omega + \left(\frac{\eta^i - \eta^a}{\eta^c - \eta^a} \right)^2 \langle |f_s|^2 \rangle_\omega \right) \end{aligned} \quad (2.32)$$

an. Darin ist $\langle |f_c|^2 \rangle_\omega$ das über die Verteilung $\omega(R)$ gemittelte Amplitudenquadrat aller Ausscheidungskerne mit der Streulängendichte η^c .

$$\langle |f_c|^2 \rangle_\omega = 1 - q^2 (\bar{R}^2 + s^2) + \frac{2q \bar{R} \sin \mathcal{B}_1}{\mathcal{P}_0^{\frac{1}{2} + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} + \frac{q^2 \bar{R}_s^2 \cos \mathcal{B}_2 - \mathcal{P}_0 \cos \mathcal{B}_0}{\mathcal{P}_0^{1 + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}}$$

Mit $\langle |f_c f_s| \rangle_\omega$ wird das über $\omega(R)$ gemittelte, gemischte Produkte der Streuamplituden von Ausscheidungskernen und den Diffusionszonen bezeichnet.

$$\begin{aligned} \langle |f_c f_s| \rangle_\omega &= \frac{2q^2 l}{\mathcal{P}_+^2} \left(\mathcal{P}_1 + \frac{\bar{R} (2l^3 q^3 \sin \mathcal{B}_1 - (3l^2 q^2 + 1) \cos \mathcal{B}_1)}{\mathcal{P}_0^{\frac{1}{2} + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{l (2lq \sin \mathcal{B}_0 + \mathcal{P}_- \cos \mathcal{B}_0)}{\mathcal{P}_0^{\frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} - \frac{q (\bar{R}^2 + s^2) \mathcal{P}_+ (lq \cos \mathcal{B}_2 + \sin \mathcal{B}_2)}{\mathcal{P}_0^{1 + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} \right) \end{aligned}$$

$\langle |f_s|^2 \rangle_\omega$ steht für die über alle Teilchen gemittelte Wechselwirkung der Streuamplituden der

Diffusionszonen.

$$\begin{aligned} \langle |f_s|^2 \rangle_\omega = & \frac{l^2 q^4}{\mathcal{P}_+^4} \left(-\frac{2l\bar{R}\mathcal{P}_+ (\cos \mathcal{B}_1 + lq ((l^2 q^2 - 3) \sin \mathcal{B}_1 - 3lq \cos \mathcal{B}_1))}{\mathcal{P}_0^{\frac{1}{2} + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} + \right. \\ & + \mathcal{P}_+^2 \left(l(l + 2\bar{R}) + \mathcal{P}_+ \bar{R}_s^2 \right) + \\ & + \frac{l(\mathcal{P}_2 \cos \mathcal{B}_0 - 4l^2 q \mathcal{P}_- \sin \mathcal{B}_0)}{\mathcal{P}_0^{\frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} + \\ & \left. + \frac{(\bar{R}^2 + s^2) \mathcal{P}_+^2 (2lq \sin \mathcal{B}_2 + \mathcal{P}_- \cos \mathcal{B}_2)}{\mathcal{P}_0^{1 + \frac{\bar{R}^2}{2s^2}}} \right) \end{aligned}$$

Um die Ausdrücke etwas übersichtlicher zu gestalten wurden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_n &= \frac{(\bar{R}^2 + n s^2) \arctan(\frac{2q s^2}{\bar{R}})}{s^2}, \quad \mathcal{P}_\pm = l^2 q^2 \pm 1, \quad \mathcal{P}_0 = \left(1 + \frac{4q^2 s^4}{\bar{R}^2} \right) \\ \mathcal{P}_1 &= \left(l - l^3 q^2 + \bar{R} - l^2 q^2 \bar{R} - lq^2 \bar{R}^2 - l^3 q^4 \bar{R}^2 - lq^2 s^2 - l^3 q^4 s^2 \right) \quad \text{und} \\ \mathcal{P}_2 &= l \left(6l^2 q^2 - l^4 q^4 - 1 \right). \end{aligned}$$

Im Grenzfall $s \rightarrow 0$ einer monodispersen Verteilung ergibt sich das Resultat aus Gleichung (2.26).

In Gleichung (2.32) sind die Parameter R, s, l auf komplizierte, nichtlineare Weise miteinander verknüpft. Eine algebraische Analyse ist deshalb nur schwer möglich. Es werden anderen Methoden nötig sein, wenn durch die Variation der Parameter Gleichung (2.32) zur Auswertung experimenteller Kleinwinkel-Streudaten genutzt werden soll. Eine Möglichkeit ist die Regressionsanalyse. In den letzten 30 Jahren sind effiziente mathematische Methoden entwickelt wurden, um auch solche stark nichtlinearen Modelle zu behandeln. Die im Vergleich zur linearen Regressionsanalyse zu bewältigenden Schwierigkeiten bleiben aber bestehen. Im Anhang B.2 werden diese Probleme und mögliche Lösungen näher erläutert. Unter Beachtung aller Besonderheiten der nichtlinearen Regressionsanalyse werden sich als Ergebnis dieser Prozedur mittlere Schätzwerte für den Parametersatz $\{\bar{R}, s, l, \eta^c, \eta^i, \eta^a\}$ ergeben. Andererseits ist eine Sammlung typischer Streukurven ebenfalls nützlich. Die Modellbildung ist kein linearer Vorgang und oft kann, wenn charakteristische Kurvenverläufe bekannt sind, der Einfluss bestimmter Parameter auf das Kleinwinkel-Streusignal abgeschätzt werden. Die durch Gleichung (2.32) darstellbaren Kurvenformen sind vielfältig und so sollen zwei Beispiele deren Struktur verdeutlichen. Gleichzeitig wird der Einfluss kleiner Änderungen eines Parameters auf den Kurvenverlauf untersucht.

In Abbildung 2.9 ist der Einfluss der Varianz s^2 der Verteilung $\omega(x, [\bar{R}, s])$ für die Radien der Ausscheidungen auf die Form der Streukurve dargestellt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte

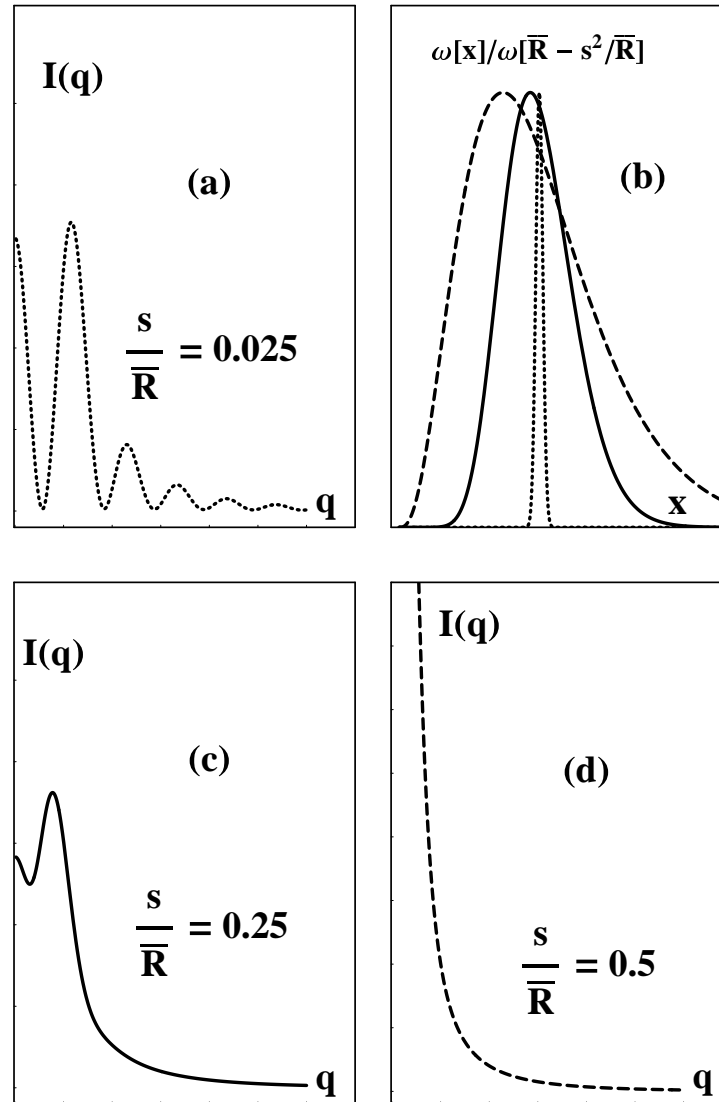


Abbildung 2.9: Die Wahrscheinlichkeitsdichte $\omega(x, [\bar{R}, s])$ (b), und Streuintensitäten (a),(c),(d) für verschiedene Werte von (s/\bar{R}) , alle anderen Parameter werden festgehalten. Ausgehend von einem fast monodispersen Verhältnis von $(s/\bar{R}) = 0,025$ in (a) über ein in der Größenordnung für viele Systeme typisches Verhältnis von $(s/\bar{R}) = 0,25$ im Fall (c) bis zum stark polydispersen Fall $(s/\bar{R}) = 0,5$ ist der starke Einfluss der Verteilung zu erkennen. Zum Vergleich mit dem typisch oszillierenden Verhalten der Streuintensitäten im monodispersen Fall sei auf Abbildung 2.7 verwiesen.

$\omega(x)$ ist so skaliert, dass sie ihr Maximum bei $x = \bar{R} - s^2/\bar{R}$ annimmt (Abbildung 2.9 b). Kleinwinkel-Streukurven des polydispersen Modells für verschiedene Werte von (s/\bar{R}) wurden erzeugt, indem alle anderen Parameter festgehalten wurden. Ein fast monodisperses Verhalten der Streukurve wird für $(s/\bar{R}) = 0.025$ gefunden. Typisch sind die vielen Nebenma-

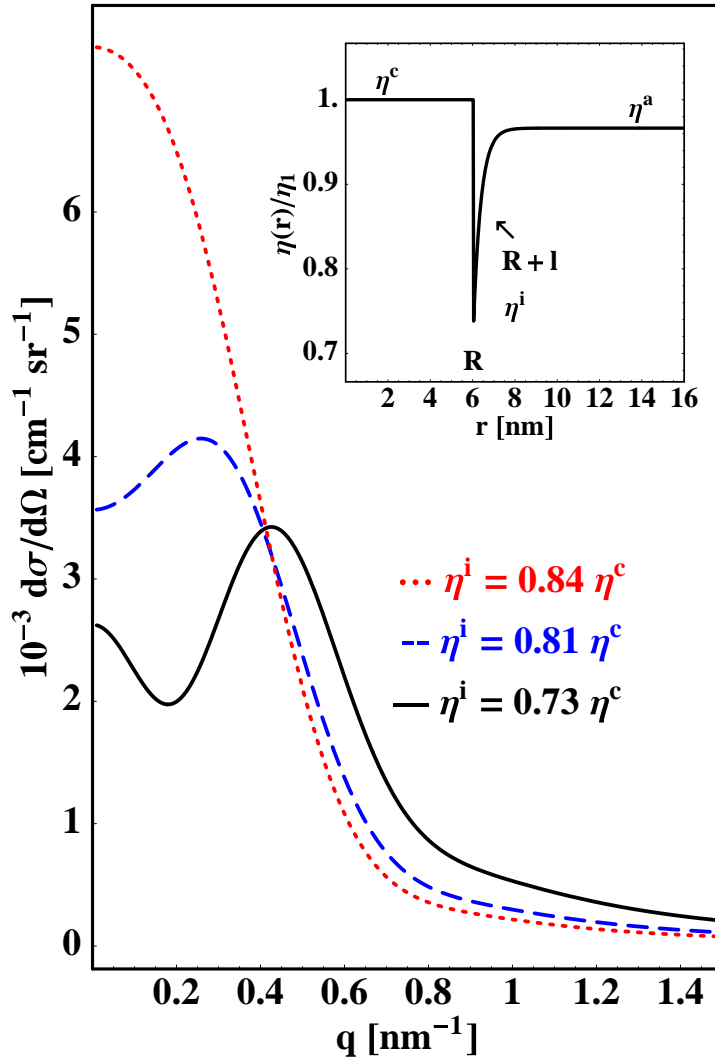


Abbildung 2.10: Kleinwinkel-Streuintensitäten für unterschiedliche Streulängendichten η^i (in Einheiten von η^c) an der Phasengrenze zwischen der sphärischen Ausscheidung und der amorphen Matrix.

xima (Abbildung 2.9 a) die schon von der Streufunktion einer einzigen Kugel mit Diffusionszone bekannt sind. Die Radien für den Fall $(s/\bar{R}) = 0.25$ sind nahezu symmetrisch um den Mittelwert \bar{R} verteilt, welcher fast dem wahrscheinlichsten Wert für R , $\bar{R} - s^2/\bar{R}$ ist. Die daraus resultierende Streufunktion zeigt Abbildung 2.9 c. Das Maximum der Kleinwinkel-Streukurve hat seine Ursache in der Interferenz der Streuteile, die von der Ausscheidung kommen und denen, die durch die Diffusionszone entstehen. Die Nebenmaxima der Streufunktion monodisperser Kugeln werden durch die Verteilung ihrer Radien geglättet. Für eine sehr breite und unsymmetrische Radienverteilung $(s/\bar{R}) = 0.5$ gibt es kein Maximum in der Streufunktion (Abbildung. 2.9 d), bis auf das bei $q = 0$, mehr.

In der Abbildung 2.10 ist der Einfluss eines anderen wichtigen Parameters auf die Kleinwinkel-Streukurve zu sehen. Es ist der Wirkungsquerschnitt dargestellt, welcher mit Gleichung (2.32) für verschiedene Parameterwerte η^i der Streulängendichte der Grenzfläche zwischen Ausscheidung und Diffusionszone errechnet wurde. Es ist zu sehen, wie wichtig experimentelle Daten für kleine q -Werte sind, um den Absolutwert von η^i mit der nichtlinearen Regressionsanalyse zu bestimmen. Nur für kleine q -Werte ändern verschiedene η^i Parameter die Kurvenform des Streusignals qualitativ. Da gerade dieser Wert oft sehr interessant für die Auswertung der Messergebnisse sein wird, ist hier große experimentelle Sorgfalt nötig, um verwertbare Aussagen über diesen Parameter erhalten zu können. Denn in diesem q -Bereich sind die Messungen oft mit dem größten Fehler behaftet. Das Verschwinden des Maximums in der Kleinwinkel-Streukurve für steigende Werte von η^i ist verbunden mit dem sinkenden Einfluss der Diffusionszone, wenn η^i den Betrag des Matrixwertes der Streulängendichte η^a annimmt. Trotz der Abschätzbarkeit einiger Parametereinflüsse auf die Form der Streukurve, wird im Allgemeinen eine Regressionsanalyse unerlässlich sein.

2.5. SANS-Experimente am metallischen Glas

$\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$

In diesem Abschnitt wird der analytische Ausdruck für den Wirkungsquerschnitt benutzt, um aus experimentell gewonnenen Daten numerische Werte für die Modellparameter zu bestimmen. Es werden nicht nur Angaben zum Betrag der gesuchten Größen gemacht, sondern auch Aussagen über die Güte der Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell gewonnen. Im zweiten Teil werden diese Ergebnisse benutzt, um die beobachtete Größenwachstumsbegrenzung im Rahmen des Inhibitor-Modells zu erklären.

Tabelle 2.1 zeigt die Ergebnisse der nichtlinearen Regression des Kern- und Magnetstreuanteils aus Gleichung (2.20) und der Analyse der Messungen mit polarisierten Neutronen und den Intensitäten I^{off} und I^{on} aus Gleichung (2.22). In Abbildung 2.11 werden diese Resultate grafisch umgesetzt und die angepassten Kurven den Originaldaten gegenübergestellt. Für den magnetischen Anteil ist das monodisperse Resultat mit eingefügt worden. Die Vorzüge des polydispersen Modells sind selbsterklärend. Diese Kurven wurden ohne die oft übliche Skalierung der Absolutintensität angepasst. Dies macht es möglich, den Verlauf des Wertes der Streulängendichte vom Inneren der Ausscheidung bis zur amorphen Matrix auch in quantitativer Form darzustellen. Ein entsprechendes Bild ist in Abbildung 2.11 eingefügt. Die numerischen Werte für die Parameterschätzer in Tabelle 2.1 wurden gewonnen, indem η^c als ein Referenzpunkt während der Regression festgehalten wurde, und alle anderen Parameter (\bar{R} , s , l , η^i und η^a) frei variierbar waren.

Tabelle 2.1: Parameter-Werte, die mit einem nichtlinearen Regressionsalgorithmus gewonnen wurden. Zugrunde liegen experimentelle SANS-Daten, gemessen am $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System unter Verwendung polarisierter Neutronen. Mit Δ Parameter wird die Größe des Vertrauensintervalls bei 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit bezeichnet.

	Kernstreuung	Magnetstreuung	Spinflipper off	Spinflipper on
\bar{R} [nm]	4.25	6.04	6.07	5.70
$\Delta \bar{R}$ [nm]	± 2.38	± 0.28	± 0.33	± 0.25
s [nm]	1.94	1.35	1.39	1.46
Δs [nm]	± 1.00	± 0.16	± 0.19	± 0.1
l [nm]	1.06	0.36	0.49	0.43
Δl [nm]	± 1.09	± 0.24	± 0.27	± 0.13
η^c [10^{14}m^{-2}]	7.45	3.24	4.21	10.68
$\Delta \eta^c$ [10^{14}m^{-2}]	-	-	-	-
η^i [10^{14}m^{-2}]	7.31	2.37	4.73	9.76
$\Delta \eta^i$ [10^{14}m^{-2}]	± 0.15	± 0.55	± 0.26	± 0.27
η^a [10^{14}m^{-2}]	7.42	3.13	4.30	10.55
$\Delta \eta^a$ [10^{14}m^{-2}]	± 0.02	± 0.02	± 0.01	± 0.01

Um die Probleme die beim Auffinden des Minimums in Gleichung (B.3) auftreten kön-

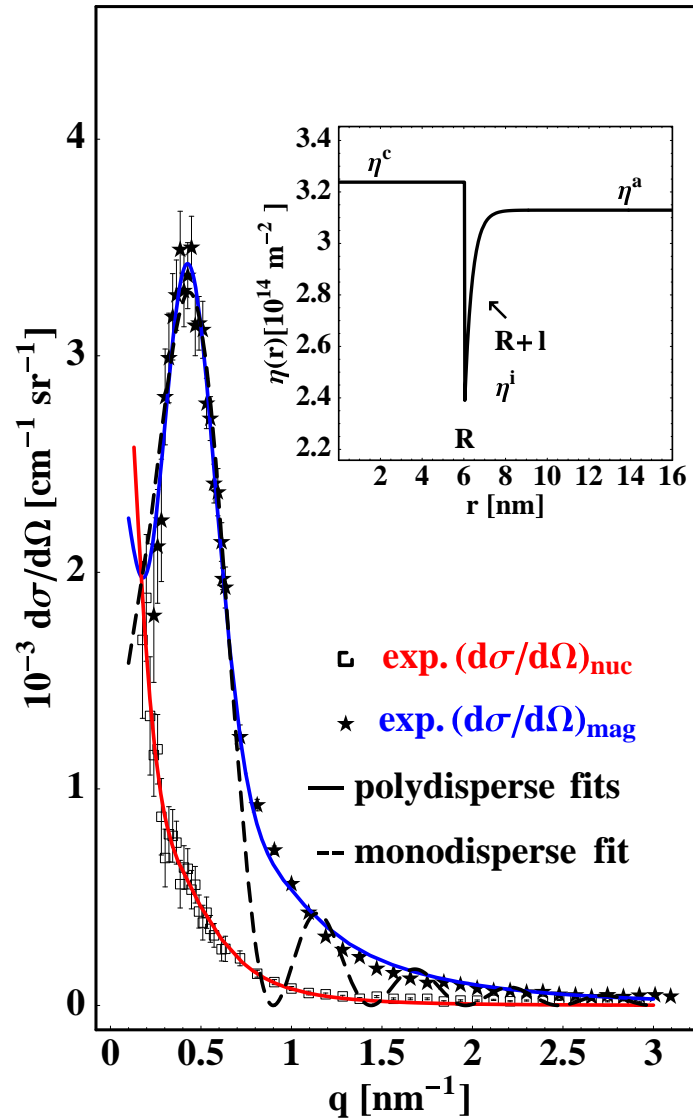


Abbildung 2.11: Experimentelle Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten und die angepasste Kurven für das $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System mit 2 vol% an $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ -Ausscheidungen. Die eingefügte Grafik zeigt den räumlichen Verlauf der magnetischen Streulängendichte.

nen zu meistern, müssen neben den Parameterwerten auch statistische Aussagen über diese im Verlauf der Minimierung des Abstandsquadrates beobachtet werden. Sinnvolle Parameterschätzer wurden nur dann erhalten, wenn für eine vorgegebene realistische³ Irrtumswahrscheinlichkeit α akzeptable Vertrauensintervalle für die Parameter gefunden werden können. Ein sehr wichtiges Hilfsmittel ist die Darstellung der Residuen (siehe Abbildung 2.12). Diese vermittelt ein anschauliches Bild der Abweichung der theoretisch vorhergesagten Werte unter Verwendung des ermittelten Parametersatzes von den experimentellen Ergebnissen.

³Der Wert von α hängt von der Art der Fragestellung ab.

Diese Abweichungen sollten rein statistischer Natur sein und ihre Ursachen im zufälligen Rauschen der Messdaten haben. Dieser in der linearen Regressionsanalyse so natürliche Anspruch zur Überprüfung der Qualität der Parameterschätzer ist leider im nichtlinearen Fall nur noch im asymptotischen Fall, das bedeutet für unendlich große Datensätze, exakt gültig. Dafür gibt es mehrere Gründe. Schon in der linearen Regression ist der Einfluss der unterschiedlichen Fehler der Messwerte zu berücksichtigen. Im nichtlinearen Fall kommt die nichtlineare Abhängigkeit der Messgröße von den Parametern hinzu. Damit wird natürlich auch der Einfluss der statistischen Messfehler auf die Residuen nicht mehr linear sein.

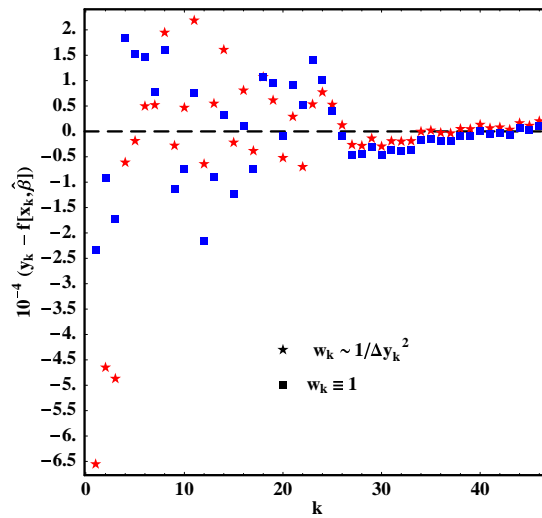


Abbildung 2.12: Die Residuen für die nichtlineare Regressionsanalyse der magnetischen Neutronen-Kleinwinkel-Streuintensitäten I_{mag} für verschiedene Wichtungen der Messdaten. Die blauen Quadrate zeigen die Residuen mit einer konstanten Wichtung aller Messwerte in der Regressionsanalyse. Wird jedem Punkt ein Gewicht proportional zum Quadrat des reziproken Fehlers zugeordnet, so ergeben sich die mit roten Sternen gekennzeichneten Werte.

Die Korrekturen der Residuen für eine unterschiedliche Gewichtung aller Punkte kann aus der Theorie der linearen Regression übertragen werden. Im Allgemeinen Fall sind die Fehler von Messwert zu Messwert verschieden. So ist in der Darstellung der experimentellen Werte und ihrer Fehlerbalken in Abbildung 2.11 zu sehen, dass vor allem für den Bereich kleiner q -Werte die Fehler besonders groß werden. Es ist, wie an den als blaue Quadrate in Abbildung 2.12 eingetragenden Residuen erkennbar ist, ungünstig, alle Messwerte mit der gleichen Gewichtung in die Regressionsanalyse eingehen zu lassen. Dabei wird der Einfluss stark fehlerbehafteter Werte überschätzt. Die Theorie lässt sich ausbauen, indem die Fehler der Messwerte benutzt werden, um jedem Punkt ein anderes Gewicht in der Regression zu geben (siehe z. B. BATES und WATTS 1988, RATKOWSKY 1990, JENNRICH 1995). Zur Beurteilung der Residuen bei einer gewichteten Regressionsanalyse werden die sogenannten standardisierten Residuen aufgetragen. Dazu werden die Residuen mit einem Gewicht versehen, welches sich aus den Gewichten der Messwerte und der geschätzten Standardabweichung ergibt.

chung σ^2 ergibt. In Abbildung 2.13 wird deutlich, dass die Annahme zufälliger Verrauschung der Messwerte mit der entsprechenden Wichtung jedes Messpunktes besser gerechtfertigt ist als im Fall konstanter Gewichtungsfaktoren. Eine immer noch vorhandene Systematik in den standardisierten Residuen ist demzufolge wahrscheinlich modellbedingt oder hängt mit dem bereits erwähnten Einfluss der begrenzten Anzahl von Datenpunkten zusammen. Eine weitere Ursache könnte aber auch die fehlende Variationsmöglichkeit der Diffusionslänge l sein. In dem vorgestellten Modell ist l für alle Ausscheidungen gleich groß. Das ist, wie aus der Lösung der Diffusionsgleichung (2.14) bekannt ist, natürlich eine Näherung. Wenn der Radius der Ausscheidungen R einer Verteilung unterliegt und die Ausdehnung der Diffusionszone l proportional zum Radius ist, wird auch diese Größe der selben Verteilung unterliegen. Da die Integrationen unter der Annahme einer gammaverteilten Diffusionszonenlänge kompliziert sind, wird auf den weiteren Ausbau der Theorie in diese Richtung verzichtet.

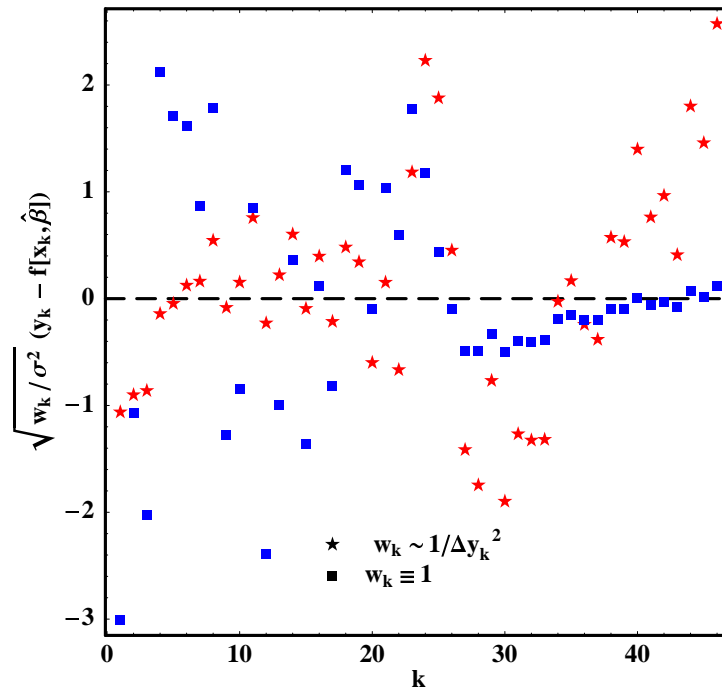


Abbildung 2.13: Die standardisierten Residuen der magnetischen Neutronen-Kleinwinkel-Streuintensitäten I_{mag} für verschiedene Wichtungen der Messdaten. Die blauen Quadrate zeigen die Residuen mit einer konstanten Wichtung aller Messwerte in der Regressionsanalyse. Wird jedem Punkt ein Gewicht proportional zum Quadrat des reziproken Fehlers zugeordnet, so ergeben sich die mit roten Sternen gekennzeichneten Werte für die Residuen.

Weitere wichtige Fragen betreffen die topologischen Eigenschaften der gefundenen Lösung und die Vertrauensintervalle der Parameter. Zuerst ist herauszufinden, ob überhaupt ein globales Minimum von $\text{RSS}[\beta_j]$ gefunden wurde. Das kann mit Hilfe der Abbildungen 2.14 und 2.15 geschehen. Dort ist der Verlauf der zu minimierenden Größe $\text{RSS}[\beta_j]$ in der Umge-

bung des gefundenen Minimums $RSS[\hat{\beta}_j]$ aufgetragen. Da es sich um fünf unabhängige freie Parametern R, l, s, η^i und η^a handelt, müsste eine fünfdimensionale Hyperfläche untersucht werden. Das ist nicht darstellbar und so wird jeweils nur ein Parameter variiert, während die anderen festgehalten werden. Es entstehen fünf eindimensionale Hyperflächen oder Kurven $RSS[\beta_m, \beta_{j-m} = \hat{\beta}_{j-m} = \text{konstant}]$.

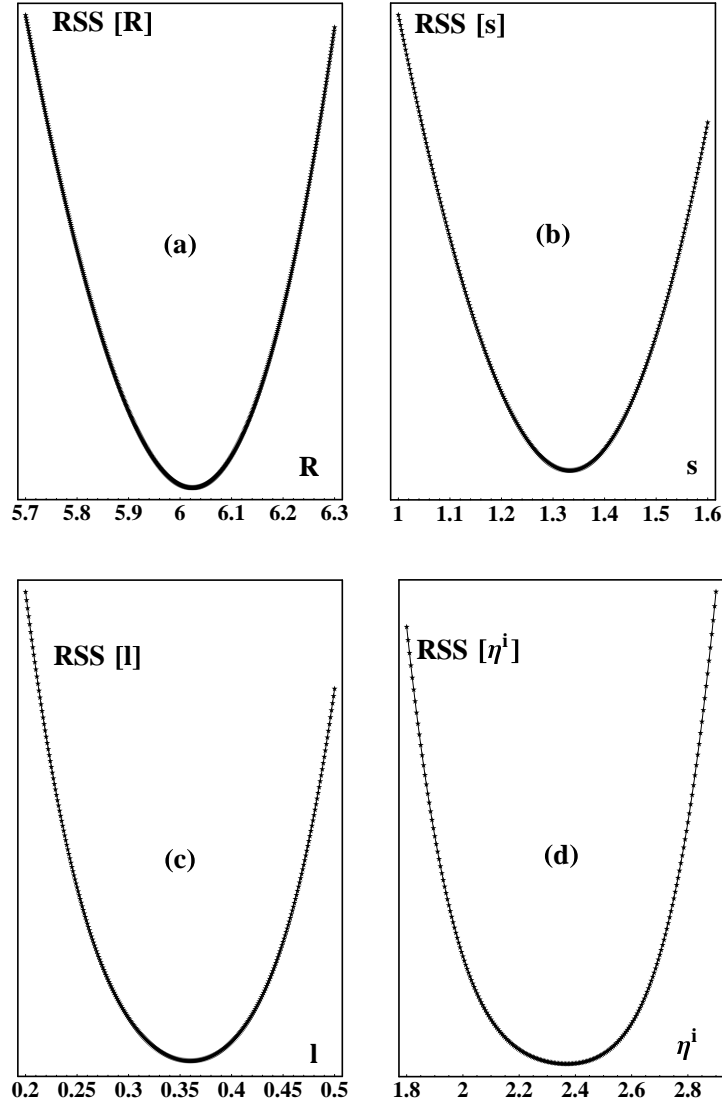


Abbildung 2.14: Die Summe der Abstandsquadrate $RSS[\beta_j]$ (a), (b), (c) und (d) in Abhängigkeit von R, s, l und η^i in der Umgebung des globalen Minimums der Regressionsanalyse für die magnetischen SANS-Daten. Es wurde ein *globales* Minimum gefunden und in allen vier Fällen ist ein symmetrisches Vertrauensintervall für diese Parameter gerechtfertigt.

An einer detaillierteren Darstellung einer solchen Kurve, z. B. der für $RSS[\eta^a]$, kann das Problem der Vertrauensintervalle für die Parameterschätzer diskutiert werden. Aus den

statistischen Eigenschaften der Residuen und der Vorgabe einer Irrtumswahrscheinlichkeit lassen sich kritische Werte für die Summe der Abstandsquadrate gewinnen. Am Beispiel in Abbildung 2.15 soll die Bedeutung dieser Größen erläutert werden. Angenommen, eine tolerierbare Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % sei vorgegeben. Das bedeutet, wenn sich die Hypothese⁴ mit den erhaltenden Parameterwerten und ihren zugehörigen Vertrauensintervallen bestätigt, so kann das in fünf von hundert Fällen Zufall sein. Oder, es kann sich in 5 % aller Fälle infolge der statistischen Eigenschaften der Ergebnisse bei der scheinbaren Bestätigung der Hypothese doch um einen Irrtum handeln.⁵ Daraus ergibt sich eine anschauliche Bedeutung für die Vertrauensintervalle der Parameterschätzer. Besteht der Zwang, sich nicht irren zu dürfen,⁶ (z. B. wenn sich die Hypothese auf die Einsturzlastgrenze eine Brücke bezieht) wird der Toleranzbereich für den Wert des zugehörigen Parameters sehr groß werden. Das wird Sicherheitsreserve genannt. Die Bereichsgrenzen für den Parameter β_m ergeben sich, in Abhängigkeit vom kritischen Wert der Summe der Abstandsquadrate, durch Lösen der Gleichung:

$$RSS_{crit} = \sum_{k=1}^N \left(y_k - f(x_k, [\beta_m, \hat{\beta}_{j-m}]) \right)^2. \quad (2.33)$$

Das Wertepaar $\{\text{Min}[\beta_m], \text{Max}[\beta_m]\}$ liefert dann ein Vertrauensintervall für den Schätzer $\hat{\beta}_m$. In Abbildung 2.15 sind diese Vertrauensintervalle für zwei verschiedene Irrtumswahrscheinlichkeiten dargestellt. Im Fall **b)** mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von $\alpha = 0.1$ % ist das Anwachsen der Variationsbreite des Parameterschätzers gegenüber dem Fall **a)** mit $\alpha = 5$ % zu sehen. Im Gegensatz zur linearen Regressionsanalyse sind diese Vertrauensintervalle im Allgemeinen nicht mehr symmetrisch. Eine besondere Betrachtung verlangt diese Eigenschaft vor allem, wenn es wie im Fall **b)** in Abbildung 2.15 zu einem einseitig unbegrenzten Vertrauensintervall kommt. Auch zweiseitig unbegrenzte Vertrauensintervalle bedürfen einer gesonderten Behandlung. In diesen Fällen hat Gleichung (2.33) entweder nur eine oder sogar keine Lösung für eine vorgegebene Irrtumswahrscheinlichkeit α . Hier kann nur die tolerierbare Irrtumswahrscheinlichkeit erhöht werden, um Vertrauensintervalle zu erhalten.⁷

2.5.1. Interpretation der Ergebnisse

Aus den oben gewonnenen Ergebnissen wird deutlich, dass SANS-Experimente zusammen mit einem geeigneten Modell ein gutes Werkzeug darstellen, um die Transformation des amorphen in einen nanokristallinen Zustand zu untersuchen. Das Kristallisationsverhalten einer großen Anzahl amorpher metallischer Gläser zeigt Ausscheidungen in dem der SANS zugänglichen Größenbereich von 1 nm bis etwa 1000 nm. Viele andere experimentelle Methoden müssen dabei ebenso zur Analyse herangezogen werden. Um z. B. Gleichung (2.32) in einer nichtlinearen Regressionsanalyse nutzen zu können, ist es wichtig,

⁴Die Hypothese lautet: diese Modellfunktion reproduziert die experimentellen Daten.

⁵Daher die Bezeichnung Irrtumswahrscheinlichkeit.

⁶Das bedeutet nur sehr kleine α sind akzeptabel.

⁷Eine für den Brückenbau und bei der Planung von bemannten Raumfahrtprojekten nicht uneingeschränkt zu empfehlende Methode.

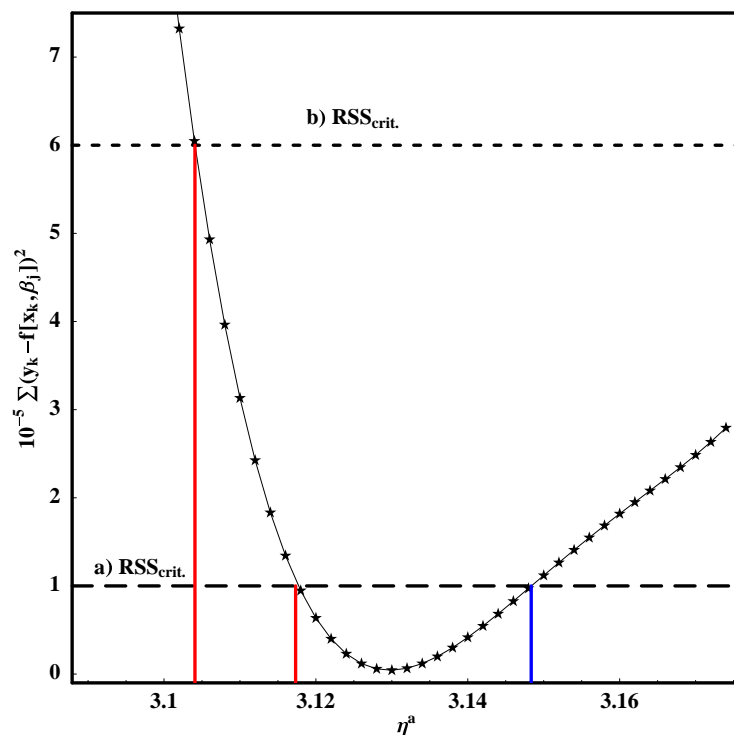


Abbildung 2.15: Die Summe der Abstandsquadrate in Abhängigkeit von der Streulängendichte der Matrix η^a aus der Regressionsanalyse magnetischer SANS-Daten. Zu sehen sind die unsymmetrischen Vertrauensintervalle für verschiedene kritische Werte $RSS_{crit.}$. Im Fall **a)** ist eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % und im Fall **b)** eine von 0,1 % zugrunde gelegt wurden.

Tabelle 2.2: Resultate des nichtlinearen Regressionsalgorithmus für experimentelle Streudaten polarisierter Neutronen an $Fe_{73,5}Si_{15,5}B_7Cu_1Nb_3$. Es wurden die Parameterwerte $\bar{R} = 6,04$ nm, $s = 1,35$ nm und $l = 0,36$ nm als Nebenbedingungen bei der Regressionsanalyse festgehalten. Dargestellt sind die Ergebnisse aus den Intensitäten I_{nuc} , I_{mag} , I_{on} und I_{off} .

	Kernstreuung	Magnetstreuung	Spinflipper off	Spinflipper on
η^c [$10^{14}m^{-2}$]	7,45	3,24	4,21	10,68
$\Delta\eta^c$ [$10^{14}m^{-2}$]	-	-	-	-
η^i [$10^{14}m^{-2}$]	7,00	2,37	4,90	9,63
$\Delta\eta^i$ [$10^{14}m^{-2}$]	$\pm 0,03$	$\pm 0,55$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
η^a [$10^{14}m^{-2}$]	7,42	3,13	4,31	10,55
$\Delta\eta^a$ [$10^{14}m^{-2}$]	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

gute Startparameter für \bar{R} , η^c und η^a zu haben. Für einige dieser Variablen sind Werte aus anderen, unabhängigen Experimenten zugänglich, die deshalb als Startwerte dienen können. Mit der Röntgenstrukturanalyse (siehe MATTERN und MÜLLER 2000) wird nicht nur ein

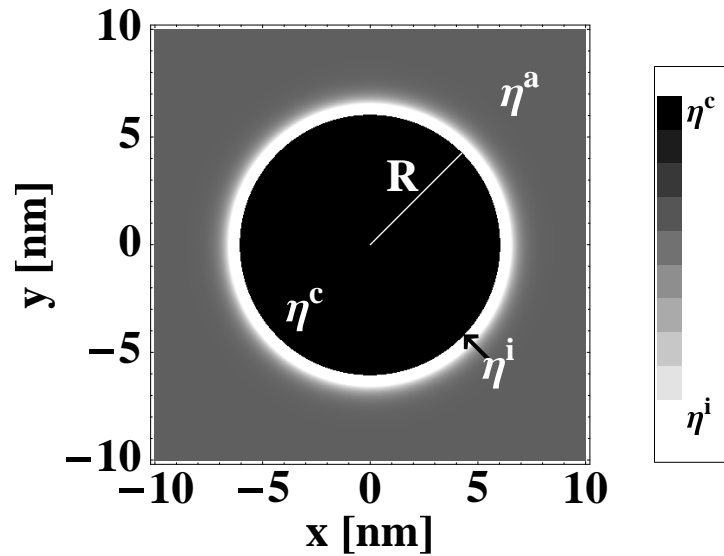


Abbildung 2.16: Zweidimensionaler Schnitt der Streulängendichte $\eta_m(r)$ sphärischer $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ -Ausscheidungen mit dem Radius $R = 6,04$ nm und einer Diffusionszonenausdehnung von $l = 0,36$ nm, aus der Analyse der magnetischen Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten I_{mag} am $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System.

Tabelle 2.3: Die Übereinstimmung der Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsanalyse mit den theoretischen Werten für die effektiven Streulängendichten ($\eta_{on} = \eta_{nuc} + \eta_{mag}$) und ($\eta_{off} = \eta_{nuc} - \eta_{mag}$) unter den Nebenbedingungen $\bar{R} = 6,04$ nm, $s = 1,35$ nm und $l = 0,36$ nm für polarisierte Neutronen mit $\varepsilon P = 1$.

	Kern + Magnetstreuung	on	Kern - Magnetstreuung	off
η^c [10^{14}m^{-2}]	10,68	10,68	4,21	4,21
$\Delta\eta^c$ [10^{14}m^{-2}]	-	-	-	-
η^i [10^{14}m^{-2}]	9,37	9,63	4,62	4,90
$\Delta\eta^i$ [10^{14}m^{-2}]	$\pm 0,58$	$\pm 0,01$	$\pm 0,58$	$\pm 0,01$
η^a [10^{14}m^{-2}]	10,54	10,55	4,28	4,31
$\Delta\eta^a$ [10^{14}m^{-2}]	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$	$\pm 0,03$	$\pm 0,01$

Wert für den mittleren Durchmesser der Teilchen \bar{D} bestimmt, sondern auch gezeigt, dass (20 ± 1) % der Silizium-Plätze, in dem Nanokristall vom Typ Fe_3Si , durch Eisen-Atome besetzt werden. Zusammen mit der beobachteten Gitterkonstante ergibt das eine Massendichte der Ausscheidungen von $7,35 \text{ g cm}^{-3}$. Für die amorphe Matrix wurde eine Massendichte

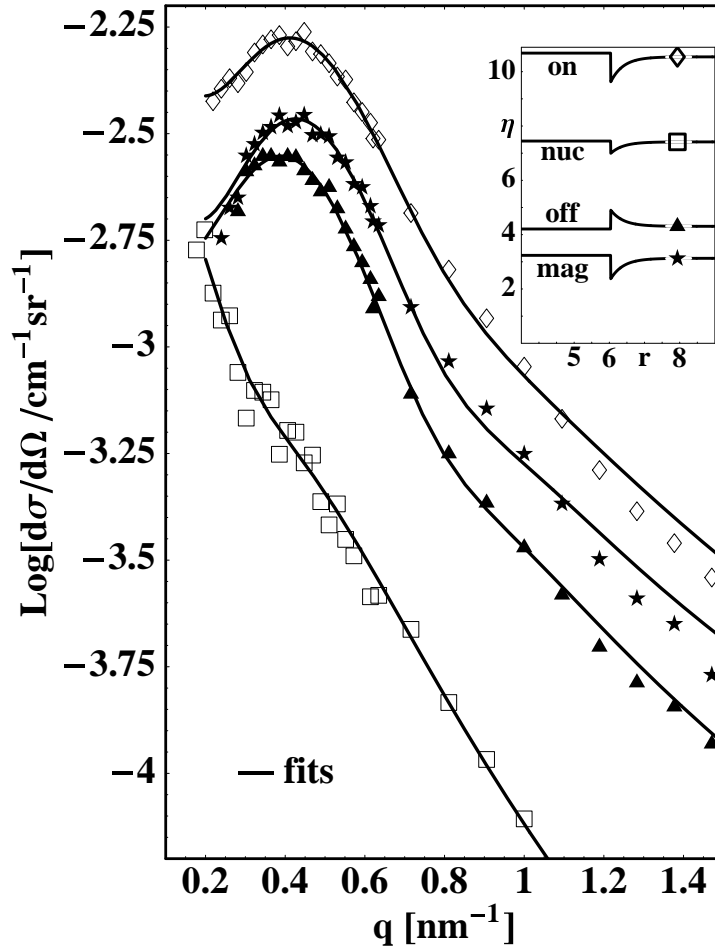


Abbildung 2.17: Experimentelle Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten gewonnen unter Benutzung polarisierter Neutronen und die Resultate für die nichtlinearen Kurvenanpassungen.

Die eingefügte Grafik veranschaulicht die verschiedenen Streukontraste für die Kern- und Magnetstreuung sowie die effektiven Kontraste für verschiedene Spinorientierungen.

von $7,34 \text{ g cm}^{-3}$ experimentell bestimmt (MÜLLER 2000). Aus der chemischen Zusammensetzung des Nanokristalls, der amorphen Matrix und den verschiedenen Kernstreurängen für die unterschiedlichen Atomarten (zu den numerischen Werten siehe auch Abbildung A.3 im Anhang A) können mit Gleichung (2.18) die Startwerte $\eta_n^c = 7,45 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ und $\eta_n^a = 7,41 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ für die Kernstreurängendichten ausgerechnet werden. Für die amorphe Matrix $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ wird experimentell eine magnetische Sättigungsfeld-

stärke von 1,24 T gefunden. Für einen Fe_3Si -Festkörper ergibt sich eine Sättigungsfeldstärke von 1,4 T. Mit Gleichung (2.19) führt das zu magnetischen Streulängendichten von $\eta_m^c = 3,24 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ und $\eta_m^a = 2,87 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Wird die nichtlineare Regressionsanalyse mit \bar{R} aus den Röntgen-Experimenten sowie mit Werten für η_n^i und η_m^i von der gleichen Größenordnung wie η^c und η^a , was physikalisch sinnvoll ist, gestartet, so konvergiert die iterative Lösung der Fehlerquadratminimierung. Die Ergebnisse der nichtlinearen Regressionsanalyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten mit Gleichung (2.32) als Modellfunktion wurden in Tabelle 2.1 aufgelistet. Die Δ -Werte der entsprechenden angepassten Parameter geben ein symmetrisiertes Vertrauensintervall wieder. In einer mathematisch wohl definierten Art und Weise (siehe z. B. RATKOWSKY 1983, BATES und WATTS 1988, RATKOWSKY 1990) beschreibt das Vertrauensintervall den Bereich, in dem der Parameter variieren kann, ohne die Qualität der Regression signifikant zu beeinflussen. Da Informationen aus Streuexperimenten nur aus den Streukontrasten ($\eta^k - \eta^l$), $k, l = c, i, a$ kommen können, wird ein Parameter η_k während der Regressionsanalyse festgehalten. Für diesen Parameter wird natürlich kein Vertrauensintervall angegeben. Abbildung 2.11 zeigt die Ergebnisse der Anpassung des Kern- und Magnetstreuanteils aus Gleichung (2.20) an das Neutronen-Kleinwinkel-Streusignal. Zum Vergleich wurde für den magnetischen Anteil auch die beste monodisperse Anpassung mit dargestellt. Die Vorteile des polydispersen Modells sind selbsterklärend. Da die experimentellen Daten während der Regressionsanalyse nicht skaliert werden, zeigt das eingefügte Bild die Entwicklung der magnetischen Streulängendichte vom Zentrum der Ausscheidung bis zur amorphen Matrix sogar in quantitativer Weise. Tabelle 2.1 beinhaltet die Ergebnisse der Regressionsanalyse, wenn η^c als Referenzpunkt festgehalten wird und alle anderen Parameter (\bar{R}, s, l, η^i und η^a) frei veränderlich sind. Da das Signal-zu-Rauschverhältnis des Kernstreusignals relativ schlecht ist, ergibt sich für das Vertrauensintervall von \bar{R} ein Wert von etwa 50 % des absoluten Wertes. Im Gegensatz dazu sind die Vertrauensintervalle für die Regressionsanalyse der magnetischen Streudaten sehr klein. Das bedeutet zum Beispiel, dass \bar{R} nur in einem kleinen Bereich variieren kann, ohne die Qualität der angepassten Kurve deutlich zu verringern. Aus der Analyse der Streudaten für polarisierte Neutronen folgt, dass Kern- und Magnetstreuung den gleichen lokalen Ursprung haben, also von den gleichen Teilchen kommen. Deshalb können die Werte für \bar{R}, s und l aus der Regressionsanalyse der magnetischen Streudaten festgehalten und die Streudaten I_{nuc}, I_{on} und I_{off} unter diesen Nebenbedingungen analysiert werden. Die Resultate dieser Regression mit Nebenbedingungen werden in Tabelle 2.2 gezeigt. Der Wert für η_n^a kann unmittelbar mit dem theoretisch errechneten $7,41 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ verglichen werden. Im Rahmen des Vertrauensintervalls sind die beiden Werte identisch. Der Wert für \bar{D} , welcher aus der Röntgendiffraktionsanalyse (XRD) abgeschätzt wurde (MATTERN und MÜLLER 2000), ist der Durchmesser eines Teilchens mit dem mittleren Volumen \bar{V} . Er muss deshalb mit dem Wert von $\sqrt[3]{(6 \bar{V}_p[\bar{R}, s]) / \pi}$ aus dieser Analyse verglichen werden. Auch dort ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Die Parameterwerte für η^i und l sind nur über die Untersuchung der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten zugänglich. Gleichzeitig sind sie aber die Schlüsselgrößen, um das *Inhibitor*-Konzept überprüfen zu können. Der numerische Wert der Kernstreulängendichte $\eta_n^i = (7,00 \pm 0,03) \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ist von besonderem Interesse bei der Diskussion dieses Modells. Er erlaubt es, zu entscheiden, ob sich Niob-Atome auf der Oberfläche der Nanokristalle anreichern oder nicht. Es gibt verschiedene Möglichkei-

ten, die Werte für die Kernstreulängendichten im Konzentrationsprofil der nanokristallinen Ausscheidung zu erklären.

1. Die Verteilung der Eisen- und Silizium-Atome: Sowohl in der amorphen Matrix als auch in den Ausscheidungen beträgt das relative Konzentrationsverhältnis etwa 80 % Fe zu 20 % Si.⁸ Es gibt deshalb keine Anhaltspunkte dafür, dass sich dieses Verhältnis in der Diffusionszone um die Ausscheidung ändert. Diese Möglichkeit kommt zur Erklärung der Streulängendichte η^i der Phasengrenze demzufolge nicht in Betracht.
2. Die Verteilung der Bor-Atome: Im Nanokristall selbst wird kein Bor eingebaut. Eine Anreicherung der Diffusionszone mit diesen Atomen ist somit möglich. Da während des Anlassprozesses bei höheren Temperaturen eine Fe₂B-Phase beobachtet wird, kann die lokale Streulängendichte für eine kleine Umgebung des Nanokristalliten abgeschätzt werden. Für die zu Fe₂B gehörige Kristallstruktur ergibt das einen Wert von etwa $\eta_{Fe_2B}^n = 8,9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Dieser Wert liegt über den Werten für die amorphe Matrix ($\eta_n^a = 7,42 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$) und dem der Ausscheidung ($\eta_n^c = 7,45 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$). Das bedeutet, eine Anreicherung der Diffusionszone mit Bor-Atomen kann zwar nicht völlig ausgeschlossen werden, diese kann aber keineswegs den beobachteten kleinen Wert für η_n^i erklären.
3. Die Verteilung der Kupfer-Atome: Der Wert für die Kernstreulängendichte von kristallinem fcc-Kupfer beträgt etwa $\eta_{Cu}^n = 6,6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Das liegt in der Umgebung des beobachteten Wertes für η_n^i und kann zur möglichen Erklärung dieses Wertes herangezogen werden. Der Wert des totalen Streulängenkontrastes zwischen der Diffusionszone und der amorphen Matrix ist gegeben durch das Integral $\int_R^\infty 4\pi r^2 (\eta_n^i - \eta_n^a) \exp(r - R)/l$. Mit den Werten aus Tabelle 2.2 liefert das einen Wert von $(31 \pm 21) \times 10^{-12} \text{ m}$. Wird angenommen, dass alle Kupfer-Atome, die im Volumen $\frac{4\pi R^3}{3}$ vorhanden waren, sich jetzt in der Diffusionszone befinden, so ergibt das zusammen mit dem Volumenanteil an Kupfer-Atomen von c_{Cu} eine totale Streulänge von $c_{Cu} \frac{4\pi R^3}{3} (\eta_n^i - \eta_{Cu}^n)$. Mit dem Radius der Ausscheidungen aus Tabelle 2.2 und dem zuvor errechneten Wert für die totale Streulänge sind das für c_{Cu} etwa 13 %. Das heisst, ein Volumenanteil von mindestens 0,13 Kupfer-Atome wäre notwendig, um das beobachtete Konzentrationsprofil erklären zu können. Da der Wert für c_{Cu} im Fe_{73,5}Si_{15,5}B₇Cu₁Nb₃-System eine Größenordnung darunter liegt, können Kupfer-Atome zwar geringfügig zum Wert von η_n^i beitragen, aber keine Erklärung für den Aufbau des Konzentrationsprofils liefern.
4. Die Verteilung der Niob-Atome: Die selben Schritte wie bei den Kupfer-Atomen lassen sich auch für die Niob-Atome durchrechnen. Mit einem Wert für die Kernstreulängendichte für kristallines Nb von $\eta_{Nb}^n = 3,9 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ergibt das einen nötigen Volumenanteil von Niob in der amorphen Matrix von $c_{Nb} = (0,03 \pm 0,02)$. Das ist gerade der Wert, der im untersuchten System Fe_{73,5}Si_{15,5}B₇Cu₁Nb₃ realisiert ist. Aus diesem Grund kann geschlussfolgert werden, dass nur eine hohe Konzentration von Niob-Atomen in der Diffusionszone den beobachteten Wert für die Kernstreulänge

⁸Gemeint sind die Verhältnisse der Anzahl der Atome.

η_n^i erklären kann (siehe auch HERMANN, HEINEMANN, MATTERN und WIEDENMANN 2000).

Aus den Analysen der magnetischen Streusignale ist abgeleitet wurden, dass die Dichte der magnetischen Momente an der Oberfläche (η_m^i) der Teilchen viel kleiner als die Dichte im Kristalliten und in der amorphen Matrix ist. Dieser Fakt, durch Untersuchungen mit polarisierten Neutronen und magnetischer Kontrastvariation bestätigt (WIEDENMANN 1999), kann den Zusammenbruch der direkten magnetischen Austauschkopplung zwischen den $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ -Ausscheidungen und der amorphen Matrix kurz unter der Curie Temperatur T_c der amorphen Phase erklären. Die Ergebnisse aus Tabelle 2.2 liefern auch eine quantitative Erklärung der in vorangegangenen Experimenten beobachteten Prozesse (KOHLEBRECHER, WIEDENMANN und WOLLENBERGER 1997, WIEDENMANN 1999). Der Wert, welcher für η_m^a bei der nichtlinearen Regressionsanalyse gefunden wird (siehe Tabelle 2.2), ist etwas größer als die magnetische Streulängendichte von $2,86 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. Dieser wurde für eine magnetische Sättigungsfeldstärke der amorphen Matrix von 1,24 T berechnet. Der Grund dafür könnte folgender sein: Die magnetische Sättigungsfeldstärke von 1,24 T wurde für den Ausgangszustand der amorphen Phase experimentell bestimmt. Ein Reorganisationsmechanismus während der 4-stündigen Temperaturbehandlung bei 723 K könnte die Nahordnung in der amorphen Phase verbessert haben und somit einen etwas größeren Wert für die magnetische Sättigungsfeldstärke erklären. Der errechnete Wert von η_m^a , $3,13 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ entspricht einer Sättigungsfeldstärke von 1,35 T. Das liegt etwa 9 % über dem Wert im amorphen Ausgangszustand und ist im Rahmen der obigen Überlegungen denkbar. Die erhaltene magnetische Streulängendichte für η_m^i entspricht einer Sättigungsfeldstärke von ungefähr $(1,03 \pm 0,24) \text{ T}$.

Nachdem die Werte für die Kernstreulängendichten η_n^c , η_n^i , η_n^a und für die magnetischen Streulängendichten η_m^c , η_m^i , η_m^a errechnet worden sind, ist es möglich, die Kohärenz von Kern- und Magnetstreuung sowie das Vorzeichen der Streukontraste ($\eta_{n,m}^c - \eta_{n,m}^a$) und ($\eta_{n,m}^i - \eta_{n,m}^a$) zu testen. Dafür werden die ermittelten Werte für \bar{R} , l , s und η^c festgehalten und die nichtlineare Regressionsanalyse auf die mit polarisierten Neutronen bestimmten Streudaten I_{on} und I_{off} angewendet. Die in Tabelle 2.3 gezeigten Ergebnisse werden durch ein in Abbildung 2.17 eingefügtes Bild des jeweiligen Konzentrationsprofils veranschaulicht. Die angepassten Werte für die Streulängendichten η_{on} und η_{off} können mit den theoretischen Werten der Summe bzw. der Differenz der Kern- und Magnetstreuwerte, wie sie durch Gleichung (2.22) zu erwarten sind, verglichen werden. Innerhalb der Vertrauensintervalle findet sich perfekte Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Das Vorzeichen des magnetischen Kontrasts erweist sich als dasselbe wie das des Kernstreukontrastes. Beide Ergebnisse der I_{on} - und I_{off} -Daten-Regressionsanalyse sind in Kohärenz mit den Ergebnissen der Kern- und Magnetstreuung. Diese Resultate, im Rahmen des *Inhibitor*-Modells verwendet, liefern eine Erklärungen für die zu Beginn aufgeworfene Frage nach dem Kristallisationsmechanismus. In der Literatur werden verschiedene Modelle für diesen Transformationsprozess diskutiert (siehe z. B. KÖSTER et al. 1999, KELTON 1998, FOLEY et al. 1997, HERMANN, WIEDENMANN und UEBELE 1997). Das *Inhibitor*-Konzept repräsentiert eine der möglichen Hypothesen für die Erklärung der Nanokristallisation (LÖFFLER und JOHNSON 2000, HERMANN et al. 2000, HERMANN, MATTERN, ROTH und UEBELE 1997, HERMANN und MATTERN 1999, INOUE, FAN und TAKEUCHI 1999, YAVARI und NEGRI 1999). Dieses Konzept basiert auf der Annahme, dass einige Atome in einem mehrkomponentigen amorphen me-

tallischen Glas, welche während der Keimbildung nicht in die Ausscheidungen eingebaut werden können, das Wachstum der Teilchen bremsen. Wenn z. B. die Diffusivität dieser Atome in der Matrix klein ist, kann das zu einer Anhäufung dieser Atome auf der Oberfläche der Ausscheidungen führen. Nachdem die Kristallitoberfläche vollständig mit diesen hemmenden Atomen bedeckt ist, kann die Anlagerung weiterer Atome stark eingeschränkt werden oder sogar zu Gunsten anderer noch unbedeckter Ausscheidungen ganz zum Erliegen kommen. Die Einzelheiten dieser Modellvorstellung werden in Abbildung 2.18 am untersuchten System veranschaulicht.

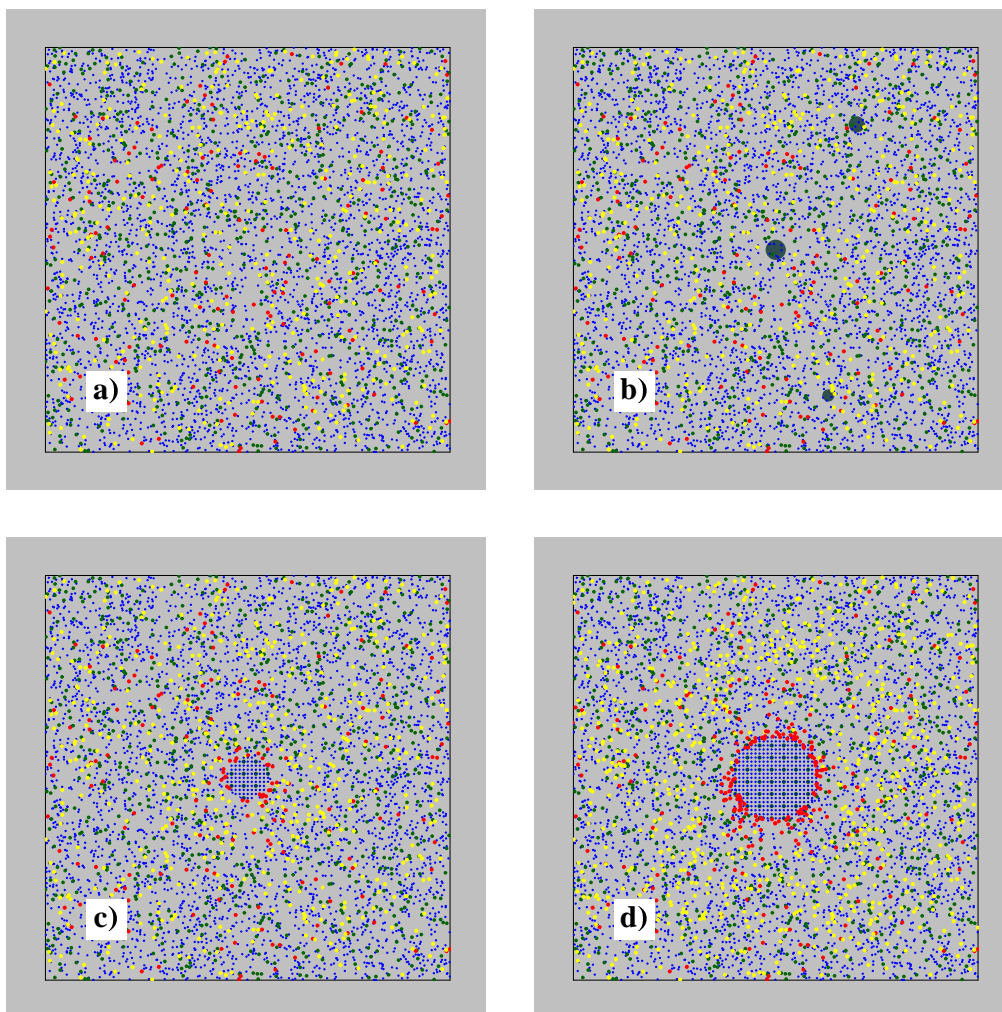


Abbildung 2.18: Der Verlauf des Ausscheidungsprozesses begrenzt große Nanokristallite (Abbildung d) aus einer amorphen Matrix (Abbildung a) im Rahmen des *Inhibitor*-Modells. Die Teilbilder (a), (b), (c) und (d) zeigen schematisch den zeitlichen Verlauf des Prozesses am Beispiel einer aus 4 Atomsorten (Rot, Grün, Blau und Gelb) bestehenden Zusammensetzung.

In Abbildung 2.18 a) ist der amorphe Ausgangszustand dargestellt. Es wird das Verhalten von nur 4 verschiedenen Atomsorten beschrieben, welche für die Modellvorstellungen

von prinzipieller Bedeutung sind. Diese Atome sollen gewisse, im Rahmen des *Inhibitor*-Modells, angenommene Eigenschaften aufweisen. Die grünen und blauen Atome bilden bei der Wärmebehandlung die nanokristallinen Ausscheidungen und repräsentieren hier das Verhalten von Eisen (Fe) und Silizium (Si) im $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ -System. Im weiteren Verlauf bilden sie Kristallite vom Fe_3Si -Typ, was symbolisch in den Abbildungen 2.18 c) und d) mit einem Kristallgitter angedeutet wird. Die gelben Punkte stehen stellvertretend für die leichter diffundierenden Komponenten. Im speziellen Fall könnten das z. B. die Bor-Atome sein. Sie können während des Ausscheidungsprozesses nicht in die entstehenden Kristallite eingebaut werden und müssen das Gebiet durch Diffusion verlassen. Die roten Punkte veranschaulichen das Verhalten der, wie sich gezeigt hat, schwer diffundierenden Niob-Atome. Sie können ebenfalls nicht in die Ausscheidungen eingebaut werden. Ihre Diffusivität ist jedoch so klein, dass sie das Gebiet nur sehr langsam verlassen können. In Abbildung 2.18 b) bis d) werden die Auswirkungen auf das Wachstum der Ausscheidungen verdeutlicht. Die in Abbildung 2.18 b) gebildeten Keime wachsen zuerst zu Kristalliten heran. Im Teil c) wird erkennbar, dass sich im Laufe dieses Prozesses immer mehr rote Atome in der Umgebung anhäufen. Sie legen in der selben Zeit eine viel geringere mittlere Entfernung wie z. B. die gelben Atome zurück. Wodurch das Wachstum des Kristalliten dann gebremst wird, ist im Teil d) der Abbildung 2.18 ersichtlich. Die gesamte Oberfläche der Ausscheidung ist jetzt mit roten (Niob) Atomen bedeckt. Es werden bevorzugt nur noch unvollständig bedeckte Ausscheidungen weiterwachsen, bis durch eine weitere Erhöhung der Temperatur die roten (Niob) Atome zum schnelleren Wegdiffundieren bewegt werden. Dieser dynamische Prozess kann sowohl durch die Temperatur selbst als auch durch die Dauer des Anlassprozesses beeinflusst werden. Dabei wird das Verhältnis von Anlass Temperatur und Glühdauer nicht nur die mittleren Teilchengrößen und ihren Volumenanteil direkt bestimmen, sondern auch die Verteilungsbreite der Ausscheidungsradien festlegen. Im Rahmen des Modells ist zu erwarten, dass die Verteilung der Teilchenradien \bar{R} um einen mittleren Wert weniger streuen wird (kleinere s^2), wenn die Temperatur etwas erhöht und die Behandlungszeit verkürzt wird.

2.6. Zusammenfassung

Der analytische Ausdruck für die Kleinwinkel-Streuintensität verdünnter polydisperser Systeme sphärischer Ausscheidungen mit Diffusionszonen wurde zusammen mit einer nichtlinearen Regressionsanalyse angewendet. Zusammen mit guten Startparametern ergeben sich nicht nur Werte für die Parameterschätzer sondern auch für die Vertrauensintervalle derselben. Diese können als statistische Fehlergrenzen interpretiert werden. Die Überlegenheit dieses weiterentwickelten Modells im Vergleich zum bekannten monodispersen Ausdruck, wird anhand einer Anwendung auf Kleinwinkel-Streudaten, die am System $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{15,5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_3$ gewonnen wurden, demonstriert. Für ein verdünntes System mit etwa 2 vol% sphärischer Ausscheidungen vom Fe_3Si -Typ werden sehr gute Parameterschätzungen mit Hilfe der nichtlinearen Regressionsanalyse gewonnen. Diese Ergebnisse bilden die Grundlage für den qualitativen Nachweis eines Modells zur Erklärung von Nanokristallisation in amorphen Metallen (HERMANN et al. 2000). Der geschlossene analytische Ausdruck für den Streuquerschnitt, welcher hier abgeleitet wurde, lässt sich darüber hinaus auf eine große Klasse von Systeme

men anwenden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine *Mathematica* (WOLFRAM 1999) Anwendung erstellt, mit deren Hilfe viele der Analyseschritte automatisch abgearbeitet werden können.

3. Dichte Packungen von Teilchen mit Diffusionszonen

3.1. Überblick

Nachdem im Kapitel 2 der neu entwickelte Ausdruck für die Kleinwinkel-Streuung an verdünnten Systemen polydisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen erfolgreich auf die Neutronen-Kleinwinkel-Streuung an einen teilkristallinen amorphen metallischen Glas angewendet wurde, wird in diesem Kapitel eine Erweiterung dieses Ansatzes vorgestellt. Neuartige Fragestellungen in Experimenten, für die vor allem die Näherung kleiner Volumenanteile für die Ausscheidungen nicht mehr gerechtfertigt ist, können damit beantwortet werden. Die Ausweitung des Gültigkeitsbereiches der Streufunktion aus Kapitel 2 wird mit Hilfe des PERCUS-YEVICK-Modells realisiert. Die so gewonnene theoretische Streufunktion kann mit ihren Parametern wieder über eine nichtlineare Regressionsanalyse an die experimentellen Daten angepasst werden. Im Falle des amorphen metallischen Glases $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ wurden für Glühzeiten über 120 min Ausscheidungen mit einem Durchmesser von 2 – 3 nm gefunden. Im Zusammenhang mit DSC-, Röntgen- und HREM-Untersuchungen wird mit den hier gewonnenen Resultaten vom Aufbau der Ausscheidungen ein Modell für ihren Entstehungsprozess und den dahinter stehenden physikalischen Prinzipien abgeleitet. Diese Modellvorstellung beruht auf der Tatsache unterschiedlicher innerer Energien von geordneten und ungeordneten Clustern in einer amorphen Matrix. Es wird ein Prozess postuliert, bei dem nach Erreichen einer kritischen Teilchenzahl in diesen Clustern mit erhöhter Nahordnung ein Umschlagen in eine nanokristalline Struktur stattfindet. Die Ausbildung dieser ultrafeinen nanokristallinen Phase wird dabei durch die Änderung der Diffusionsmöglichkeit der Atome beeinflusst, welche wiederum eng mit dem Volumenanteil der schon geordneten Cluster zusammenhängt. Erst wenn dieser Volumenanteil so groß geworden ist, dass sich im Material Diffusionspfade bilden können, kann ein merkliches Ansteigen der Diffusion der Atome erwartet werden. Das kann das Einsetzen der Bildung beobachtbarer ultrafeiner nanokristalliner Ausscheidungen mit Diffusionszonen in den SANS-Untersuchungen erst einige Zeit nach den bereits durch die DSC-Experimente bestätigten energetischen Umordnungsprozessen erklären.

3.2. Motivation, ultrafeine Ausscheidungen in $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$

Amorphe metallische Gläser werden im Allgemeinen aus einer unterkühlten Schmelze hergestellt. Als Bereich der unterkühlten Flüssigkeit (*supercooled liquid*) wird das Intervall $\Delta T_x = T_x - T_g$ bezeichnet. Dabei ist T_x die Kristallisationstemperatur und T_g die Temperatur des Glasüberganges (siehe Anhang C). In Abhängigkeit von der Breite des Gebietes, in dem diese Schmelze existieren kann, wird entweder die Rascherstarrungsmethode genutzt oder diese Materialien einfach in eine Form aus gut leitendem Material (z. B. Kupfer) gegossen.¹ Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Zr}_{62-x}\text{Ti}_x\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ ($0 \leq x \leq 10$) zeigen einen großen Wert für den Temperaturbereich ΔT_x von mehr als 100 K (ZHANG, INOUE und MASUMOTO 1991, INOUE, ZHANG, NISHIYAMA, OHBA und MASUMOTO 1993, XING, OCHINE, HARMELIN, F. FAUDOT und BIGOT 1996, XING, OCHINE, HARMELIN, FAUDOT, BIGOT und CHEVALIER 1996, XING und OCHINE 1997). Abbildung 3.1 zeigt eine TEM Aufnahme eines solchen amorphen Zustandes.

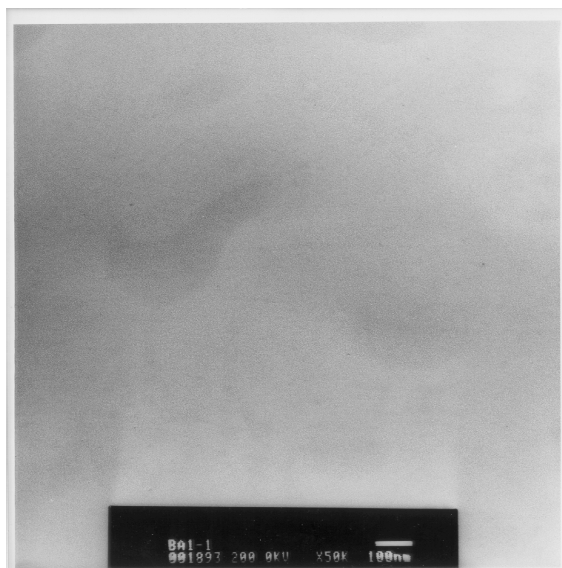


Abbildung 3.1: TEM-Aufnahme eines amorphen Ausgangszustandes des metallischen Glases mit der Zusammensetzung $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ (KÜHN 2000).

Die Gründe für einen so weiten Existenzbereich einer unterkühlten Flüssigkeit sind bis heute nicht endgültig verstanden. Eine Vorstellung vom Aufbau der amorphen Matrix und des Überganges zu einer kristallinen Ordnung kann zur Aufklärung dieser Fragen beitragen. Bei der Untersuchung des Transformationsprozesses in $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ Proben (siehe z. B. XING, HUFNAGEL, ECKERT, LÖSER und SCHULTZ 2000) wurden bei einigen Zusammensetzungen (hier speziell bei $x = 7,5$) Hinweise auf ultrafeine Nanokristalle in der temperaturbehandelten Probe gefunden. Um zu bestimmen, welche Art Ausscheidungen

¹Die relativ kleine Abkühlungsrate bei diesem Verfahren reicht Aufgrund der Werte von $\Delta T_x \sim 100$ K dennoch aus, um im Bereich des amorphen Zustandes zu bleiben.

sich während des Glühens dieses Glases bilden, wurden die Proben Temperaturen unterhalb des ersten exothermen Extremwertes, in der DSC-Kurve, isotherm ausgesetzt. Mittels Röntgendiffraktionsanalyse und hochauflösendem TEM (XING et al. 2000) wurden Resultate erzielt, die als Nanokristallite mit einem Durchmesser von weniger als 3 nm gedeutet werden können. Der Nachweis solch ultrafeiner Ausscheidungen könnte weitreichende Konsequenzen für den Verlauf der Kristallisation und die Eigenschaften der Materialien haben. Dazu ist ein genaueres Verständnis der Formierung und Zusammensetzung dieser ultrafeinen Ausscheidungen nötig. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, können Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimente viele Details über den Aufbau solcher Ausscheidungen liefern. Bei ersten SANS-Untersuchungen zeigten sich bei den durch das Gießverfahren hergestellten Proben einige Probleme. Neben völlig isotropen amorphen Bereichen finden sich in sehr seltenen Fällen Bereiche mit sehr großen Kristalliten. In Abbildung 3.2 z. B. mit einem Durchmesser von etwa 100 nm.

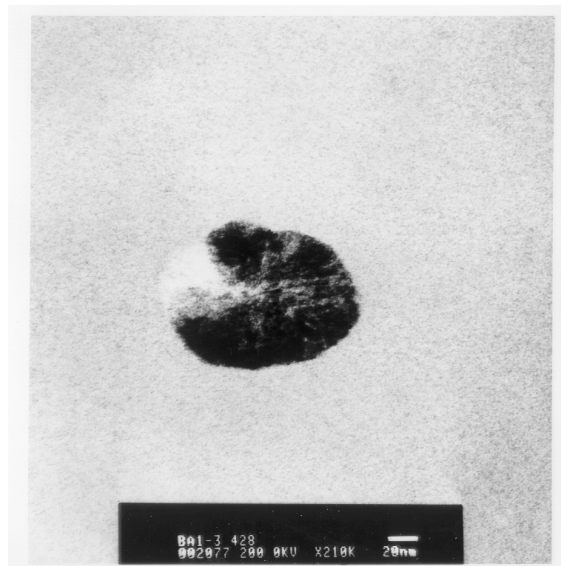


Abbildung 3.2: TEM-Aufnahme eines Ausgangszustandes des metallischen Glases mit der Zusammensetzung $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. An einigen wenigen Stellen sind bereits im Ausgangszustand große Kristalle mit einem Durchmesser von über 100 nm zu sehen (KÜHN 2000).

Diese Teilchen liefern trotz ihres geringen Volumenanteils den Hauptanteil des Streusignals, da dieses proportional zum Quadrat des Volumens der Ausscheidungen ist (siehe dazu Abbildungen 3.4 und 3.5). Wie in der TEM-Abbildung 3.3 finden sich auch in den Kleinwinkel-Streuexperimenten (siehe Abbildung 3.5) signifikante Hinweise auf ultrafeine Ausscheidungen.

Die Auswertung der SANS-Experimente am Ausgangszustand (as quenched) in Abbildung 3.4 bestätigt das Vorkommen großer Kristalle in sehr geringer Konzentration. Mit der Modellfunktion für verdünnte polydisperse Ausscheidungen die in einer amorphen Matrix eingebettet sind (siehe Kapitel 2), ergeben sich sehr gute Parameterschätzer. Das in Abbildung 3.4 eingefügte Bild der standardisierten Residuen bestätigt die Anwendbarkeit des

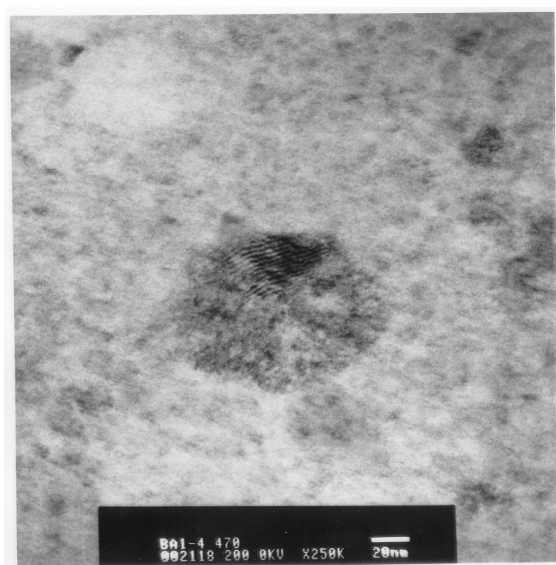


Abbildung 3.3: TEM-Aufnahme eines bei 717 K geglühten Zustandes des metallischen Glases $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Neben den bereits vom Ausgangszustand bekannten großen Kristallen mit einem Durchmesser von über 100 nm, ist eine Veränderung der amorphen Matrix zu erkennen (KÜHN 2000).

verwendeten Modells. Bis auf kleine systematische Schwankungen ist das nur asymptotisch zu fordernde statistische Verhalten der Fehler hier realisiert. Ein ganz anderes Bild ergibt sich bei dem Versuch, SANS-Daten der bei 717 K temperaturbehandelte Probe mit der selben Modellfunktion anzupassen. Der Verlauf der Daten bei kleinen q und die Schulter bei etwa 1 nm^{-1} ($\log(q/\text{nm}^{-1}) \approx 0$) können durch das Modell verdünnter polydisperser Teilchen nicht mehr gleichzeitig wiedergegeben werden. Aus der Darstellung in Abbildung 3.5 wird deutlich, dass die im Ausgangszustand vorhandenen großen Teilchen die Streukurve sehr stark bestimmen. Das hinter der Schulter vermutete SANS-Signal der ultrafeinen Ausscheidungen kann so nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit ausgewertet werden. Das Ergebnis der nichtlinearen Regressionsanalyse und die in Abbildung 3.5 eingefügten standardisierten Residuen geben wichtige Hinweise dafür, wie die ultrafeinen Ausscheidungen dennoch nachgewiesen werden können. Zuerst muss dafür gesorgt werden, dass im Ausgangszustand keine großen Teilchen mehr vorkommen. Diese beeinflussen zwar das prinzipielle Verhalten der Proben bei der Glühung kaum, verhindern aber eine weitere Analyse der Kleinwinkelstreukurven. Deshalb wurde eine spezielle Probenreihe durch Rascherstarrung aus der Schmelze hergestellt. Auch für die Modellfunktion sind einige Änderungen nötig. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktionsanalyse liefern neben den Aussagen über die geringe Größe der Ausscheidungen auch Werte für den zu erwartenden Volumenanteil. Für die ultrafeinen Teilchen in $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ -Proben wurden bei Experimenten Volumenanteile von über 50 % errechnet. Bei dieser Packungsdichte kann die Wechselwirkungen der von den einzelnen Teilchen erzeugten Partialwellen nicht mehr vernachlässigt werden. Das in Kapitel 2 vorgestellte Modell verdünnter Systeme muss deshalb auf dicht gepackte Strukturen ausgedehnt werden.

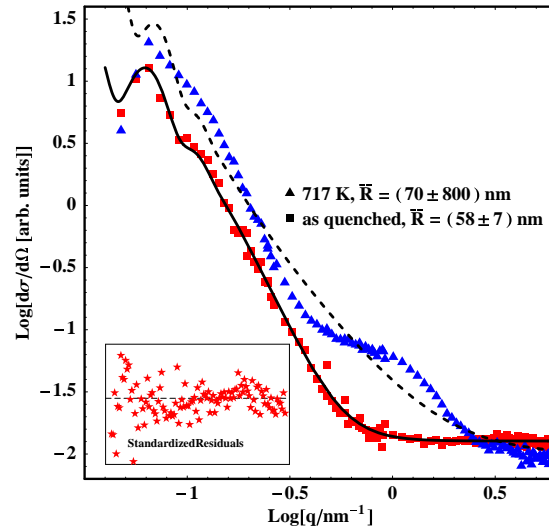


Abbildung 3.4: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$. Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) wurde bei 717 K wärmebehandelt. Die resultierenden Streukurven und die Ergebnisse einer nichtlinearen Regressionsanalyse mit dem Diffusionszonenmodell sind dargestellt. Das eingefügte Bild verdeutlicht die Güte der Modellanpassung anhand der Residuen für den Ausgangszustand. Zu erkennen ist die Signifikanz der Anwesenheit großer Teilchen bereits im Ausgangszustand.

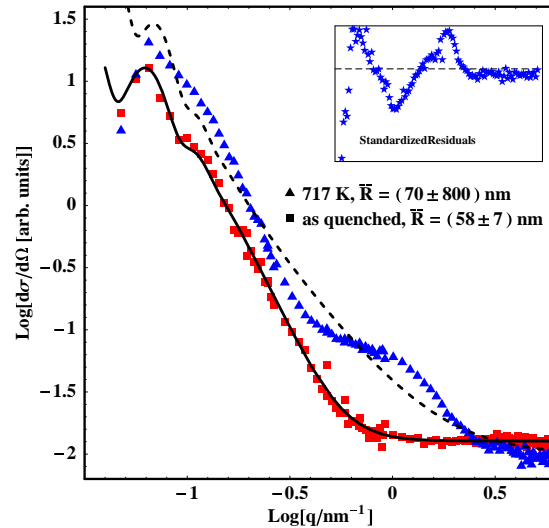


Abbildung 3.5: Wie Abbildung 3.4. Die Residuen verdeutlichen hier die Abweichungen von der Annahme, dass nur die großen Teilchen des Ausgangszustandes in der temperaturbehandelten Probe vorhanden sind.

3.3. Dicht gepackte Systeme, das Percus-Yevick Modell

Für ein System gleich großer kugelförmiger Teilchen mit dem Radius R kann die Streuintensität $I(q)$ in der Form

$$I(q) = S(q, R) |F(q, R)|^2, \quad (3.1)$$

geschrieben werden (BERTRAM 1996). $F(q, R)$ ist die Streuamplitude einer Kugel, siehe z. B. Gleichung (2.27), und $S(q, R)$ der Strukturfaktor. Dieser Faktor spiegelt den Einfluss der Überlagerungen der Streuamplituden verschiedener Teilchen in einem dicht gepackten System wieder. Im Fall sphärischer Teilchen lässt sich $S(q, R)$ in einer geschlossenen Form darstellen (ASHCROFT und LEKNER 1966).

$$S(q, R, c_p) = \frac{c_p}{1 + c(2qR, c_p)} \quad (3.2)$$

$$c(x, c_p) = 24c_p \int_0^1 t^2 \left(\alpha + \beta t + \gamma t^3 \right) \frac{\sin(tx)}{tx} dt \quad (3.3)$$

Die Packungsdichte c_p ist dabei, neben R , die einzige Größe, die Einfluss auf den Strukturfaktor hat. Mit den Abkürzungen für α , β und γ :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{(1 + 2c_p)^2}{(1 - c_p)^4}, \\ \beta &= \frac{-6 \left(1 + \frac{c_p}{2}\right)^2 c_p}{(1 - c_p)^4} \quad \text{und} \\ \gamma &= \alpha \frac{c_p}{2}, \end{aligned} \quad (3.4)$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} c(x, c_p) &= \frac{12c_p}{x^6 (c_p - 1)^4} \left\{ 6c_p \left(x^2 (2 + c_p)^2 + 4 (1 + 2c_p)^2 \right) - \right. \\ &\quad \left(24c_p (1 + 2c_p)^2 + x^4 (2 - 3c_p + c_p^3) - 6x^2 c_p (-2 + c_p (4 + 7c_p)) \right) \cos(x) + \\ &\quad \left. 2x \left(-12c_p (1 + 2c_p)^2 + x^2 (1 - 6c_p + 5c_p^3) \right) \sin(x) \right\}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Wird in Gleichung (3.2) die Streuamplitude aus Gleichung (2.32) in Kapitel 2 benutzt und zwischen dem mittleren Radius \bar{R} der Teilchen in der Streuamplitude $F(q, [\bar{R}, s, l])$ und einem PERCUS-YEVICK-Korrelationsradius K in Gleichung (3.1) unterschieden, so ergibt sich für die Streuintensität $I(q)$:

$$I(q) = S(q, K) |F(q, [\bar{R}, s, l, \eta^a, \eta^c, \eta^i])|^2. \quad (3.6)$$

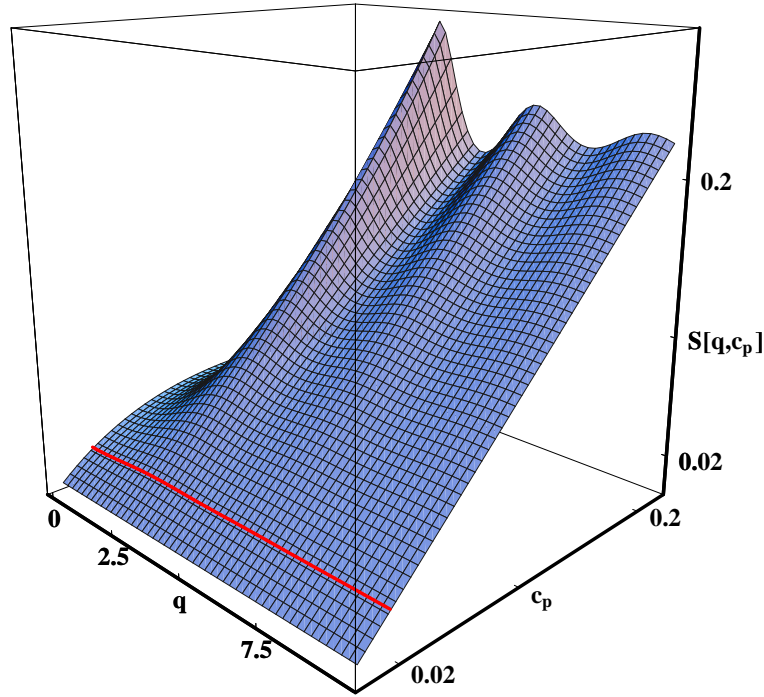


Abbildung 3.6: Für einen Wert von $K = 1$ ist der Strukturfaktor des PERCUS-YEVICK-Modells in Abhängigkeit von q und dem Volumenanteil c_p abgebildet. Die rote Kurve markiert den Verlauf für $c_p = 0.02$ und zeigt, dass in diesem Fall die Näherungsannahme eines verdünnten Systems mit sehr guter Genauigkeit realisiert wäre.

Für $S(q, K, c_p)$ wird darin der für Teilchen mit sphärischer Symmetrie gewonnene Ausdruck aus Gleichung (3.2) verwendet. Im Gegensatz zu den monodispersen Kugeln, wo es nur eine ausgezeichnete Länge, den Radius der Kugeln gibt, wird bei Teilchen mit Diffusionszonen eine andere Korrelationslänge K in Betracht gezogen. Unter der Annahme, dass die Diffusionszonen sich nicht überlappen, ergibt sich z. B. eine charakteristische Länge von $K \sim \bar{R} + l$. Der Wirkungsquerschnitt für ein dicht gepacktes System aus polydispersen Teilchen mit Diffusionszonen ergibt sich zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{c_p}{(1 + c(2qK, c_p)) \bar{V}_p} |F(q, [\bar{R}, s, l, \eta^a, \eta^c, \eta^i])|^2 \quad (3.7)$$

Dieser Ausdruck kann mit dem Wirkungsquerschnitt für verdünnte Systeme aus der Gleichung (2.25) in Kapitel 2 verglichen werden. Dazu wird $S(q, K, c_p)$ an der Stelle $c_p = 0$ entwickelt. Unter Berücksichtigung aller Ausdrücke bis zur Ordnung c_p^2 ergibt sich:

$$S(q, K, c_p) = c_p - 3 \frac{c_p^2 (\sin(2qK) - 2qK \cos(2qK))}{q^3 K^3} + O[c_p^3] \quad (3.8)$$

Für kleine Volumenanteile c_p verschwindet der Term 2. Ordnung und Gleichung (3.7) reproduziert das Ergebnis in Gleichung (2.25) für die verdünnten Systeme. Wenn der Ausdruck

proportional zu c_p^2 mit dem Quadrat der Streuamplitude einer harten Kugel in Gleichung

$$|F(q, R)|^2 = \frac{8\pi^2 (1 + q^2 R^2 - \cos(2qR) + q^2 R^2 \cos(2qR) - 2qR \sin(2qR))}{q^6}$$

verglichen wird, ist festzustellen, dass in den Sinus- und Cosinus-Funktionen die selbe Periode von $2qR$ bzw. $2qK$ auftritt wie in $c(x, c_p)$.² Schon dieses einfache Beispiel verdeutlicht, weshalb sich in der Kleinwinkel-Streukurve Einflüsse der Packungsdichte nur schwer von intrinsischen Merkmalen der Modellfunktion trennen lassen. Speziell für Ausscheidungen mit sphärischer Symmetrie werden sich die zum messbaren Wirkungsquerschnitt beitragenden Anteile nur schwer unterscheiden lassen, da sie ein ähnliches charakteristisches Verhalten zeigen. Das macht deutlich, dass für verdünnte Systeme genau geklärt werden muss, wann die Vernachlässigung der Interferenzen zwischen den Streuamplituden einzelner Teilchen gültig bleibt. In Abbildung 3.6 ist der Strukturfaktor $S(q, K, c_p)$ für einen Wert von $K = 1$ dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Näherung eines proportionalen Verhaltens des Wirkungsquerschnittes zu c_p für kleine Volumenanteile (hier bis etwa 0.05) erfüllt ist. Die vorgestellte Erweiterung ist die einfachste Art, die Ergebnisse für die verdünnten polydispersen Teilchen mit Diffusionszonen, auf dicht gepackte Systeme auszudehnen. Damit steht ein Modell zu Verfügung, welches bei der Untersuchung der ultrafeinen Ausscheidungen im metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ herangezogen werden kann. Diese einfache Ausdehnung der Theorie ist ebenfalls analytisch, so dass die Vorteile der analytischen Regressionsanalyse genutzt werden können.

3.4. SANS-Experimente am metallischen Glas $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$.

Um die im Abschnitt 3.2 beschriebenen Erfahrungen zu nutzen, wurden neue Proben des amorphen Materials mittels Rascherstarrung hergestellt. TEM-Untersuchungen zeigen, dass in diesen Proben keine großen Kristalle mit Durchmessern von etwa 100 nm mehr auftreten. In Abbildung 3.7 ist eine typische Region dargestellt. Diese wichtige Voraussetzung für die erfolgreiche Suche nach den ultrafeinen Ausscheidungen konnte somit realisiert werden.

In Vorversuchen wurden mehrere Proben bei verschiedenen Temperaturen weit unterhalb der Kristallisationstemperatur T_x unterschiedlich lange gegläht. Durch Variation der Parameter gelang es, ein Temperatur-Zeitintervall zu finden, in dem ultrafeine Nanokristalle am wahrscheinlichsten entstehen (MATTERN und KÜHN 2001). Bei einer Temperatur von 743 K wurde eine Probenserie mit Glühzeiten von (0 min, 15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min und 240 min) erstellt. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 3.8 zeigt neben dem amorphen Hintergrund der Ausgangsphase viele kleine Ausscheidungen mit Größen zwischen 1 und 2 Nanometern. Auch in den wärmebehandelten Proben finden sich keine störenden großen Kristalle. Diese Proben kommen daher für die Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimente in Frage.

Die Messungen wurden von HELMUT HERMANN und ALBRECHT WIEDENMANN am BENSC (Berliner Neutronen-Streu-Zentrum) im HAHN-MEITNER Institut durchgeführt. In

²Im Falle harter Kugeln ist $R = K$.



Abbildung 3.7: TEM-Aufnahme des amorphen Zustandes des metallischen Glases $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) wurde danach bei 743 K unterschiedlich lange wärmebehandelt (BAUER 2001).

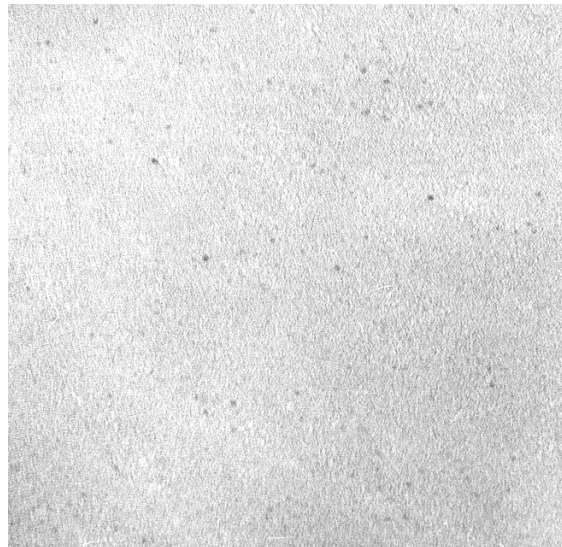


Abbildung 3.8: TEM-Aufnahme eines bei 743 K temperaturbehandelten Zustandes des metallischen Glases $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Es sind zahlreiche Kristalle (dunkel) von 1-2 nm Durchmesser zu erkennen (BAUER 2001).

Abbildung 3.9 sind die aufbereiteten Ergebnisse für sechs verschiedene Endzustände dargestellt. Deutlich unterscheidet sich darin der Verlauf der Messpunkte für den Ausgangszustand (as quenched), 30 min und 60 min von den Streusignalen der 120 min, 180 min und 240 min geglühten Proben. Ebenfalls in Abbildung 3.9 sind die Ergebnisse der nichtlinearen

Regressionsanalyse der Streudaten für die 120 min und 240 min geglühten Proben dargestellt. Benutzt wurde das analytische Modell für dicht gepackte Systeme aus polydispersen Teilchen mit Diffusionszonen. Die schon hier angedeutete gute Anpassung an das Modell wird in der folgenden Diskussionen näher erläutert.

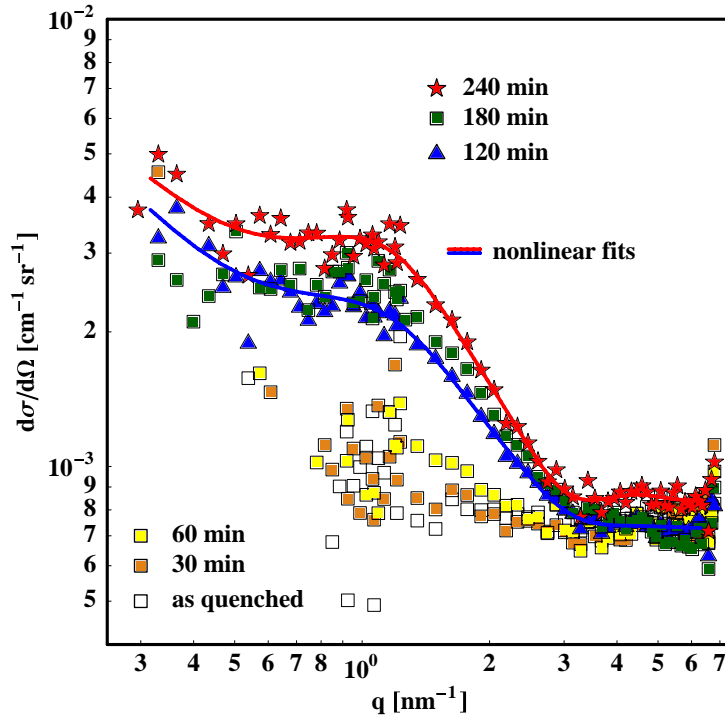


Abbildung 3.9: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) wurde bei 653 K unterschiedlich lange wärmebehandelt. Die resultierenden Streukurven für sechs verschiedene Endzustände sind als verschiedenfarbige Messpunkte abgebildet.

Der sichtbare Unterschied im Verlauf der Messdaten kann quantifiziert werden, indem eine Invariante der Kleinwinkel-Streuung (siehe z. B. FEIGIN und SVERGUN 1987, HERMANN 1991) für die verschiedenen Proben miteinander verglichen wird. Bei der näherungsweisen Darstellung des Integrals $\int q^2 I(q) dq$ durch eine Summe über endlich viele, nicht äquidistante q -Werte ist große Sorgfalt nötig, um verlässliche Resultate zu erhalten (siehe Gleichung (A.11) im Anhang A).

Die Abbildung 3.10 spiegelt den qualitativ diskutierten Unterschied der Streukurven in Abbildung 3.9 quantitativ wieder. Im Rahmen der erzielten Genauigkeit ist ein systematischer Anstieg des Wertes $2\pi^2 \Delta\eta^2 V$ erst bei Proben mit mehr als 90 min Glühzeit zu erkennen. Alle anderen Proben zeigen bei der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung ähnliches Verhalten wie die amorphe Ausgangsstruktur.

Die Ergebnisse der DSC-Analysen zeigen ein anderes Bild. In Abbildung 3.11 sind die relativen Anteile der im Glühprozess transformierten amorphen Volumina dargestellt. Wird beim quasistatischen Durchlaufen des Temperaturbereiches von T_{x1} bis T_{x2} ein Volumen-

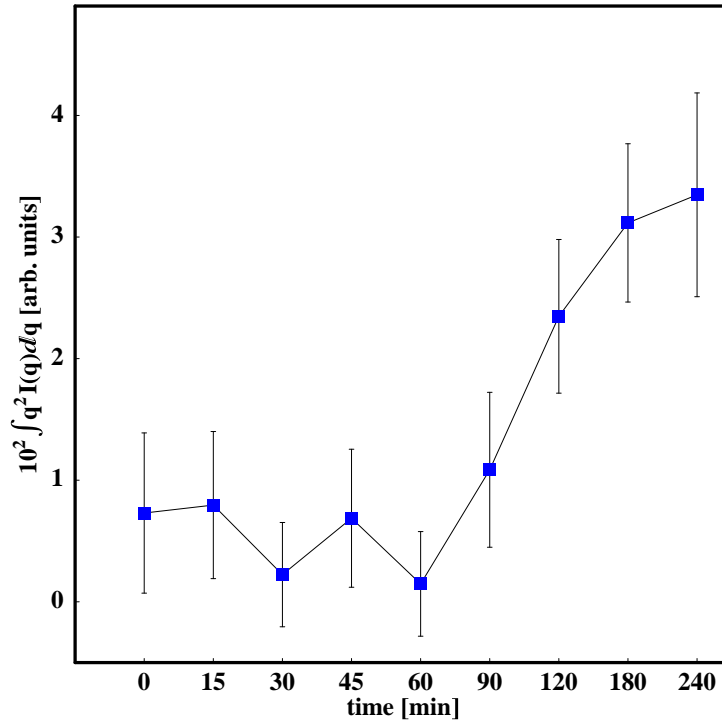


Abbildung 3.10: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$. Die für die Kleinwinkel-Streuung invariante Größe $2\pi^2 \Delta \bar{\eta}^2 V$ ist für alle Proben aufgetragen worden.

teil bestimmter transformierter Bereiche erreicht, bildet das die Grundlage, auf die sich diese relativen Anteile beziehen. Mit Hilfe der DSC-Methode kann beobachtet werden, dass bei einer zeitabhängigen, isothermen Temperaturbehandlung der amorphen Ausgangsprobe bei $T_a < T_{x1}$ sich schon ein Teil der amorphen Phase umwandelt. Dieser Anteil lässt sich (wie im Anhang C näher erklärt wird) quantifizieren. Bei einer Glühzeit von 90 min sind nach den Aussagen der DSC schon über 50 % des transformierbaren Volumens in einen anderen Zustand übergegangen.

Die in Abbildung 3.11 eingezeichnete Kurve ist eine Anpassung mit dem **KOLMOGOROW-JOHNSON-MEHL-AVRAMI-Modell** (siehe z. B. KOLMOGOROV 1937, JOHNSON und MEHL 1939, AVRAMI 1939, AVRAMI 1940, AVRAMI 1941). Ein geordnetes Gebiet mit dem Start-radius r_0 wächst polymorph und hat zur Zeit t das Volumen

$$V(r_0, v, t) = \frac{4\pi}{3}(r_0 + vt)^3. \quad (3.9)$$

Für eine als unendlich ausgedehnt angenommene Probe ergibt sich nach dem KJMA-Modell der transformierte Volumenanteil $c_a(t)$ zu:

$$c_a(t) = 1 - \exp(-c_t) \quad (3.10)$$

$$c_t = \frac{4\pi}{3V_0} \int_0^t n(t') \left(\int_0^{t'} v(t'') dt'' \right)^3 dt'.$$

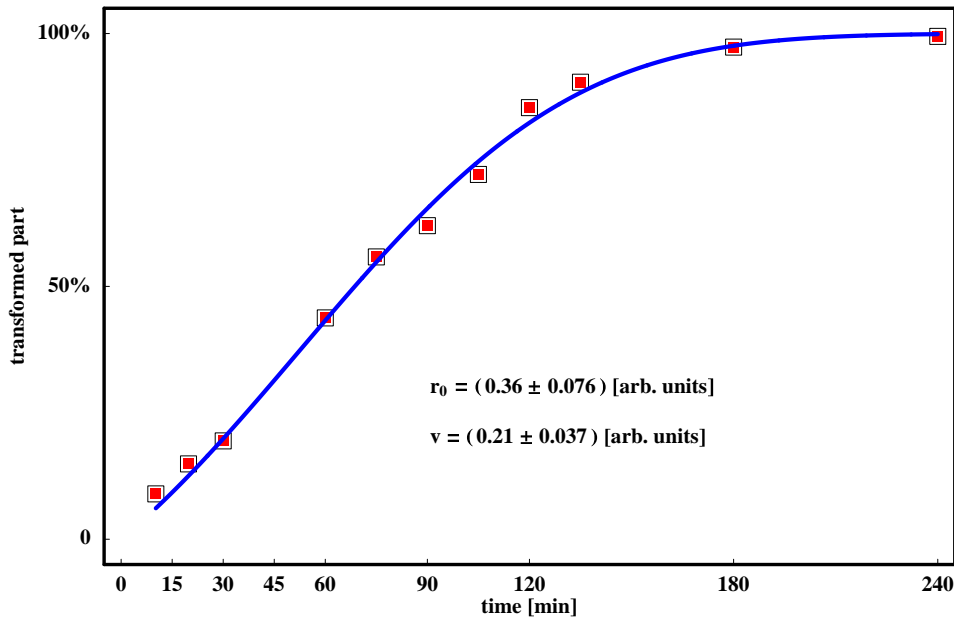


Abbildung 3.11: Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen für amorphes $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Bei den unterschiedlich lange geglühten Proben wurde das Verhältnis von umgewandelter amorpher Phase zum maximal transformierbaren Anteil zwischen T_{x1} und T_{x2} bestimmt. Die blaue Kurve beschreibt polymorphes Wachstum geordneter Gebiete nach dem KJMA-Modell.

Darin sind V_0 das Probenvolumen, $n(t)$ die im Allgemeinen zeitabhängige Keimbildungsrate und $v(t)$ die zeitabhängige Wachstumsgeschwindigkeit. Mit einer näherungsweise konstanten Keimbildungsrate $n(t) \sim \lambda$, v der Geschwindigkeit der Wachstumsfront der Keime und r_0 der kritischen Fluktationsgröße³ vereinfacht sich Gleichung (3.10) zu:

$$c_a(t) = 1 - \exp \frac{4\pi}{3} \left(r_0^3 - (r_0 + v t)^3 \right) \lambda . \quad (3.11)$$

Der stetige Verlauf der DSC-Kurven und die gute Übereinstimmung mit dem KOLMOGOROV-JOHNSON-MEHL-AVRAMI-Modell unterscheiden sich deutlich von dem Verhalten der SANS-Kurven. Dieser scheinbare Widerspruch der Resultate aus den DSC- und SANS-Untersuchungen kann durch folgende Überlegungen aufgelöst werden. Der Wert der Invariante $2\pi^2 \Delta\bar{\eta}^2 V$ in der Kleinwinkel-Streuung hängt von zwei Parametern ab. Er ist proportional zu einem charakteristischen Volumen der Ausscheidungen V und zum Quadrat des Streukontrastes $\Delta\bar{\eta}^2$. Von der Entwicklung beider Parameter während des Glühens hängt es demnach ab, ob sich die mikroskopischen Prozesse auch im Kleinwinkel-Streusignal manifestieren. In den kalorimetrischen Untersuchungen der DSC hingegen spiegelt sich die energetische Seite der Umordnungsmechanismen wieder. So ist es durchaus denkbar, dass diese Prozesse zwar die Mikrostruktur so ändern, dass es zu der beobachteten Abgabe von Energie kommt, aber die Ausprägung eines Streukontrastes erst in zweiter Stufe stattfindet. Wird dabei nicht erneut

³Diese muss überschritten werden, damit der Keim weiter wächst.

Energie von der gleichen Größenordnung frei, ist es schwer, in den DSC-Kurven davon etwas zu bemerken. Wenn zwischen dem Wachstumsgesetz der nahgeordneten Bereiche und dem Streukontrast erzeugenden Prozess theoretisch unterschieden werden kann, so sollte sich das auch im Verlauf der DSC-Kurven widerspiegeln. Nachdem die SANS-Daten Hinweise auf durch Diffusion gebildete nanokristalline Ausscheidungen liefern, ist diese Unterscheidung möglich (siehe dazu Abbildung 3.14). Im Detail werfen die unterschiedlichen Aussagen von DSC-Messungen und SANS-Resultaten zwei Fragen auf:

1. Wie kann die lokale Umordnung von Atomen aussehen, die zwar eine Änderung der inneren Energie bewirkt, sich aber nur sehr schwach in einen beobachtbaren Streukontrast niederschlägt?
2. Welche Prozesse bewirken das Auftreten eines deutlichen Streusignals, nachdem diese lokale Umordnung laut Änderungsgeschwindigkeit der Energieabgabe im Prinzip abgeschlossen ist?

Um diese Schlüsselfragen beantworten zu können, werden statistisch abgesicherte Aussagen zu den Ergebnissen der Regressionsanalyse benötigt. Aus Abbildung 3.11 wird deutlich, dass eine sinnvolle Anwendung der nichtlinearen Regressionsanalyse nur für die Streudaten der bei 120 min, 180 min und 240 min geglühten Proben nützlich ist. In Tabelle 3.1 sind die Parameterschätzer und ihre Vertrauensintervalle für die Ergebnisse dieser Analysen verzeichnet. Da das Modell sehr kompliziert ist und viele freie Parameter enthält, ist eine besonders sorgfältige Analyse der Resultate notwendig. Abbildung 3.12 zeigt den an die Daten angepassten Kurvenverlauf für die 120 min geglühte Probe. Obwohl die Anpassung in der Log-Log Darstellung ausgesprochen gut erscheint, wird deutlich, dass die Stabilität der Regressionsanalyse sehr stark von den Startparametern abhängt. So konvergiert sie in diesem Fall nur für Startwerte für R im Intervall von $R_{Start} = (1 \pm 0.5)$ nm. Es wird eine gute Vorstellung vom Wert der Parameter benötigt, um bei der Anpassungsprozedur erfolgreich zu sein. Gibt es für einen Wert überhaupt keine Hinweise aus anderen Experimenten, (hier z. B. für l) bleibt nur die Möglichkeit, diesen Parameter im Rahmen eines physikalisch plausiblen Intervalles zu verändern, um Konvergenz zu erhalten.

Die möglichen Lösungen der Regressionsanalyse sind danach unbedingt auf Artefakte zu untersuchen. Ein wichtiger Punkt ist dabei die Stabilität der Lösung. So muss bei kleinen Variationen der Startparameter die Regressionsanalyse in den selben Lösungspunkt laufen. Um den Einfluss aller Parameter zu untersuchen und gleichzeitig sicherzustellen, dass wirklich ein globales Minimum der Summe der Abstandsquadrate gefunden wurde, ist daher ein recht aufwändiges Verfahren nötig. Abbildung 3.13 zeigt die Summe der Abstandsquadrate RSS (**R**esidual **S**um of **S**quares) in der Umgebung der gefundenen Lösung für die SANS-Daten der 120 min geglühten Probe.

Neben der Gewissheit, mit den Parameterschätzern ein globales Minimum gefunden zu haben⁴, ergeben sich zusätzlich interessante Aussagen über die Form der Vertrauensintervalle. Die nichtlineare Regressionsanalyse mit den Standardfunktionen von *Mathematica* liefert symmetrisierte Vertrauensintervalle. Die Rechnungen dazu basieren auf statistischen Annahmen über die Eigenschaften der Residuen und ihrer Verteilung. Dieses Verfahren ist

⁴In den dargestellten Parameterintervallen.

Tabelle 3.1: Parameterschätzer der Regressionsanalyse von SANS-Daten für das bei 653 K für 120 min, 180 min und 240 min geglühte System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Als Modellfunktion lag die Annahme dicht gepackter, polydisperser Ausscheidungen mit Diffusionszonen zugrunde. Die Δ -Parameter repräsentieren die Vertrauensintervalle der jeweiligen Schätzer bei 5 % Irrtumswahrscheinlichkeit. Für den 240 min geglühten Zustand ergeben sich zwei verschiedene Minima.

	120 min	180 min	240 min	240 min
Varianz σ	0,00345452	0,00739123	0,00694734	0,00639684
R [nm]	1,09	0,57	1,29	1,20
ΔR [nm]	$\pm 0,14$	$\pm 0,85$	$\pm 0,10$	$\pm 1,21$
s [nm]	0,19	0,34	0,01	0,55
Δs [nm]	$\pm 0,11$	$\pm 0,14$	$\pm 0,93$	$\pm 0,36$
K [nm]	2,33	1,50	2,37	1,40
ΔK [nm]	$\pm 0,36$	$\pm 0,88$	$\pm 0,29$	$\pm 0,18$
c_p [%]	6,7	4,3	9,2	16,3
Δc_p [%]	$\pm 6,4$	$\pm 21,2$	$\pm 6,5$	$\pm 15,7$
l [nm]	2,67	1,18	2,62	1,51
Δl [nm]	$\pm 3,06$	$\pm 3,32$	$\pm 3,13$	$\pm 1,33$
η^c [10^{14}m^{-2}]	3,4304	3,444	3,4377	3,444
$\Delta \eta^c$ [10^{14}m^{-2}]	0,0023	0,014	0,0023	0,005
η^i [10^{14}m^{-2}]	3,3781	3,374	3,3782	3,361
$\Delta \eta^i$ [10^{14}m^{-2}]	$\pm 0,0012$	$\pm 0,023$	$\pm 0,0016$	$\pm 0,046$
η^a [10^{14}m^{-2}]	3,377	3,377	3,377	3,377
$\Delta \eta^a$ [10^{14}m^{-2}]	-	-	-	-

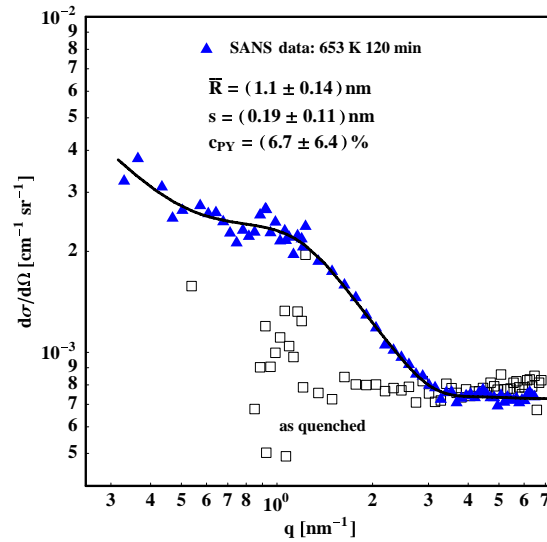


Abbildung 3.12: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) und die Daten für das 120 min bei 653 K wärmebehandelte System sind dargestellt. Einige numerische Ergebnisse der Regressionsanalyse und der Verlauf der angepassten Streukurve wurden eingefügt.

schnell und schätzt die Vertrauensintervalle nach oben ab. Stark nichtlineare Modelle zeigen jedoch oft ein typisches unsymmetrisches Verhalten der Vertrauensintervalle. Welche Auswirkungen das hat, ist in Abbildung 3.13 b) und d) zu sehen. Besonders im Fall der charakteristischen Ausdehnung der Diffusionszone l wird die Beachtung der Nichtlinearität des Modells und der damit verbundenen Asymmetrie wichtig. Aus der Tabelle 3.1 kann der Wert $l = 2,67 \pm 3,06$ nm abgelesen werden. Für die maximale Größe von l , die mit einem solchen Modell im Rahmen einer 5 %igen Irrtumswahrscheinlichkeit verträglich ist, stimmt dieser aus der symmetrisierten Schätzung gewonnene Wert sehr gut überein. Ganz anders ist die Situation für den Wert der unteren Grenze für l . Der Wert von $l - (\Delta l)$ wäre negativ, was die Existenz einer Diffusionszone ganz in Frage stellen würde. Eine solche untere Schranke würde bedeuten, dass es keine Signifikanz für die Aussage $l > 0$ gäbe. Die Berechnung der unteren Grenze für l aus den kritischen Werten für die Summe der Abstandsquadrate RSS (gestrichelte Linie in Abbildung 3.13) liefert hier, dass l deutlich von Null verschieden ist. Erst dadurch wurde gezeigt, dass sich aus den gemessenen Daten ein signifikanter Hinweis auf Teilchen mit Diffusionszonen ableiten lässt. Wenn der SANS-Kontrast durch nanokristalline Ausscheidungen erzeugt wird, die durch diffusionsgesteuerte Prozesse entstehen, sollte sich das in der DSC-Kurve wiederfinden lassen. Angenommen neben dem polymorphen Wachstum der naheordneten Gebiete gibt es für Zeiten $t > t_x$ diffusionsgesteuertes Wachstum von Nanokristallen. Aus Gleichung (2.10) ist die Zeitabhängigkeit der Teilchenradien bekannt. Der transformierte Volumenanteil ergibt sich in diesem Fall zu:

$$c_b(t) = \begin{cases} 0 & : t < t_x \\ 1 - \exp \frac{4\pi \lambda_2}{3} (\sqrt{t - t_x})^3 & : t \geq t_x \geq 0 \end{cases} .$$

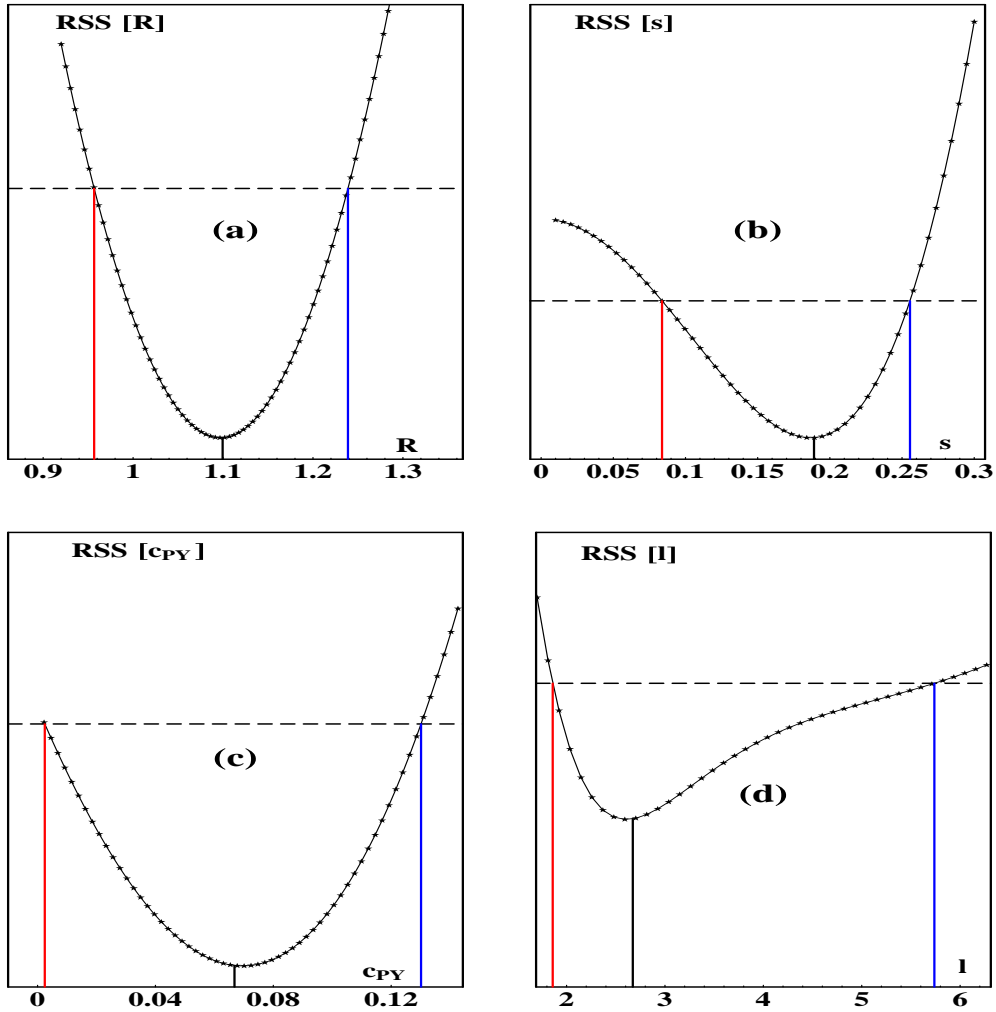


Abbildung 3.13: Die Grafik zeigt den Verlauf der Summe der Abstandsquadrate $RSS[\beta_j]$ (a), (b), (c) und (d) in Abhängigkeit von den Parametern R , s , η und l in der Umgebung des globalen Minimums der nichtlinearen Regressionsanalyse bei der 120 min behandelten Probe. Die anderen Parameter werden dabei festgehalten. Es handelt sich tatsächlich um ein globales Minimum und nur in den Fällen (a) und (c) ist ein symmetrisches Vertrauensintervall für diese Parameter gerechtfertigt.

Der in der DSC beobachtete abgegebene Energiebetrag setzt sich demnach aus zwei Anteilen zusammen. Das polymorphe Wachstum der naheordneten Bereiche steuert den Anteil c_x bei und das diffusionsgesteuerte Wachstum der Nanokristalle den Anteil $1 - c_x$. Der Anteil der in der DSC aufgezeichneten Energieabgabe durch die Probe kann dann beschrieben werden durch:

$$e(t) = c_x c_a(t) + (1 - c_x) c_b(t) . \quad (3.12)$$

Die Anpassung der DSC-Daten mit dieser Modellvorstellung wie sie in Abbildung 3.14 wiedergegeben ist, liefert sehr gute Ergebnisse. Die schwarze, gestrichelte Kurve zeigt, wel-

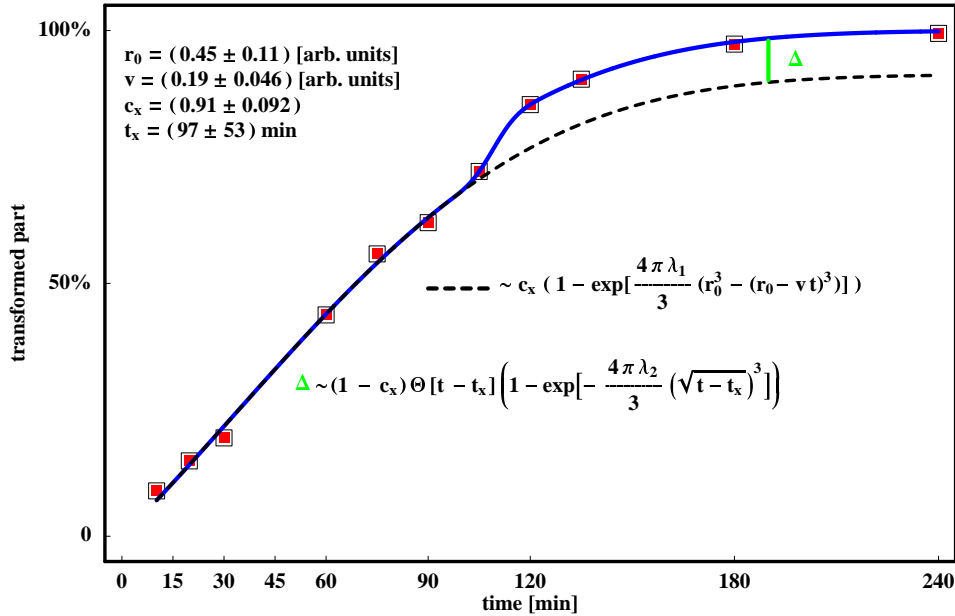


Abbildung 3.14: Die Ergebnisse der DSC-Untersuchungen für amorphes $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$. Die gestrichelte Kurve beschreibt polymorphes Wachstum geordneter Gebiete nach dem KJMA-Modell. Ein diffusionsgesteuertes Wachstum nanokristalliner Gebiete liefert einen zusätzlichen Anteil Δ für $t \geq t_x$.

cher Anteil durch das Wachstum der nahgeordneten Bereiche zustande kommt. Der mit einem grünen Δ bezeichnete Anteil kommt aus dem diffusionsgesteuerten Wachstumsprozess. Zusammen (blaue Kurve) spiegeln diese den Verlauf der DSC-Kurve ausgezeichnet wider. Der Wert für t_x , dem Zeitpunkt, an dem die Nanoteilchen zu wachsen beginnen, stimmt zudem in der Größenordnung mit dem in den SANS-Experimenten ermittelten Zeitpunkt der Streukontrastausbildung überein. Das breite Vertrauensintervall für t_x macht andere, unabhängige Überprüfungen dieser Ergebnisse wünschenswert. Ein möglicher Nachweis des veränderten Diffusionsverhaltens bei $t \geq t_x$ könnte durch Viskositätsmessungen geliefert werden. Der Zusammenhang zwischen Diffusion und Viskosität über die STOKS-EINSTEIN-Gleichung stellt einen unabhängigen Test für eine Änderung der Diffusivität dar. Experimente in dieser Richtung sind geplant.

Die Aussagen für das andere, sich ebenfalls als unsymmetrisch erweisende, Vertrauensintervall von s sind nicht so weitreichend. Lediglich die etwas kleinere obere Grenze für Δs deutet darauf hin, dass es eine geringere Unsicherheit der Verteilungsbreite s , als in der symmetrischen Näherung gibt. Für den Wert der mittleren Teilchenradien \bar{R} wird ein symmetrisches Vertrauensintervall um $\bar{R} = 1,1$ nm gefunden. Interessant ist die Größe des Vertrauensintervalls für den Parameter c_{py} aus dem PERCUS-YEVICK Modell. Wie in Abbildung 3.13 c) zu erkennen ist, gibt es nur eine geringe statistische Sicherheit für den gefundenen Wert. Das heisst, für diese Teilchenradien und die in der Probe vorliegenden Volumenanteile ist die Verwendung des Modells dicht gepackter Ausscheidungen noch nicht zwingend nötig. In einer analogen Darstellung des Einflusses von c_p auf die Regressionsanalyse mit den konkreten Werten für \bar{R} und K wie in Abbildung 3.6 ergibt sich, dass ein Modell ver-

dünnter Teilchen im Prinzip hier noch gerechtfertigt wäre. Da der Volumenanteil c_a aber aus keinem anderen Experiment mit plausiblen Werten gefunden werden kann, ist es günstig, ihn über die Regressionsanalyse zu ermitteln. Dann kann c_a aus der einzig zugänglichen Variablen c_{py} berechnet, und die Regressionsanalyse mit dem verdünnten Modell wiederholt werden. Es ergeben sich analoge Ergebnisse für die Parameterschätzer, deren Gesamtvarianz aber deutlich über der des allgemeinen Modells liegt. Die Anwendung des Modells mit dem Einfluss der Packungsdichte liefert im Grenzfall die Ergebnisse des verdünnten Modells, so dass alle weiteren Resultate mit diesem Modell gewonnen werden können. Die errechneten Werte für die Packungsdichte werden wenn möglich mit unabhängigen Experimenten überprüft. Der Einfluss von c_p auf den Verlauf der Modellfunktion wird in Abbildung 3.15 ersichtlich. Wenn alle anderen Parameter, die aus der Regressionsanalyse gewonnen wurden, festgehalten werden, ist darin die Variation der Topologie der Streukurve mit diesem Parameter dargestellt.

Die rote Kurve in Abbildung 3.15 zeigt den Verlauf der Streukurve mit den Parametern aus der Regressionsanalyse. Die beiden gelben Kurven in Abbildung 3.15 markieren das im Rahmen einer 5 %igen Irrtumswahrscheinlichkeit erhaltene Vertrauensintervall der angepassten Modellfunktion.

Für die 180 min geglühten Proben ergeben sich die in der Tabelle 3.1 wiedergegebenen sehr großen Fehler für die Parameterschätzer. Die experimentellen SANS-Daten für diesen Fall sind mit großen Fehlern behaftet und somit ist ihre Aussagekraft für diese sehr genauen Analysen nur noch gering. Um den Einfluss der Glühzeit anhand dieser Parameter zu verfolgen, stehen demzufolge leider ausschließlich die SANS-Daten der 120 min und 240 min geglühten Proben zur Verfügung. Dabei ist festzustellen, dass der Regressionsalgorithmus für die 240 min geglühten Proben zwei verschiedene Lösungen mit einer ähnlichen Varianz ermittelt. In Tabelle 3.1 sind diese Ergebnisse dargestellt. Die beiden gefundenen Minima lassen sich wie folgt charakterisieren:

1. Fall A), bei einem mittleren Teilchenradius von $\bar{R} = 1,3$ nm und einem Wert für den PERCUS-YEVIK Parameter $c_{py} = 9,2$ ergibt sich ein fast monodisperses Ergebnis für den Parameter der Verteilungsbreite s (siehe Abbildung 3.16). Die Anpassung ist so gut, dass ein kleines Nebenmaximum im q -Intervall 4 – 5 nm reproduziert wird.
2. Fall B), bei einem mittleren Teilchenradius von $\bar{R} = 1,2$ nm und einem Wert für den PERCUS-YEVIK Parameter $c_{py} = 16,3$ ergibt sich ein stark polydisperses Modell mit einem Wert für den Parameter der Verteilungsbreite s von $s = 0,55$ nm (siehe Abbildung 3.17). Obwohl das kleine Nebenmaximum nicht erkannt wird, ist dieses Resultat dem Fall A) gleichwertig.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um zu klären, welches Bild den Eigenschaften der Probe näher kommt. Da das Umschlagen in eine monodisperse Struktur aus einer polydispersen zuerst einmal ungewöhnlich erscheint, ist eine genauere Untersuchung der Summe der Abstandsquadrate angebracht. Wie im oben für die Ergebnisse der 120 min lang geglühten Proben diskutierten Fall findet sich ein ähnlicher Verlauf der Kurven $RSS[\bar{R}]$, $RSS[l]$ und $RSS[c_{py}]$ in Abbildung 3.18. Die Interpretation des unsymmetrischen Vertrauensintervalls im Fall $RSS[l]$ (siehe Abbildung 3.18 c) erfolgt analog. Die Darstellung von $RSS[c_{py}]$

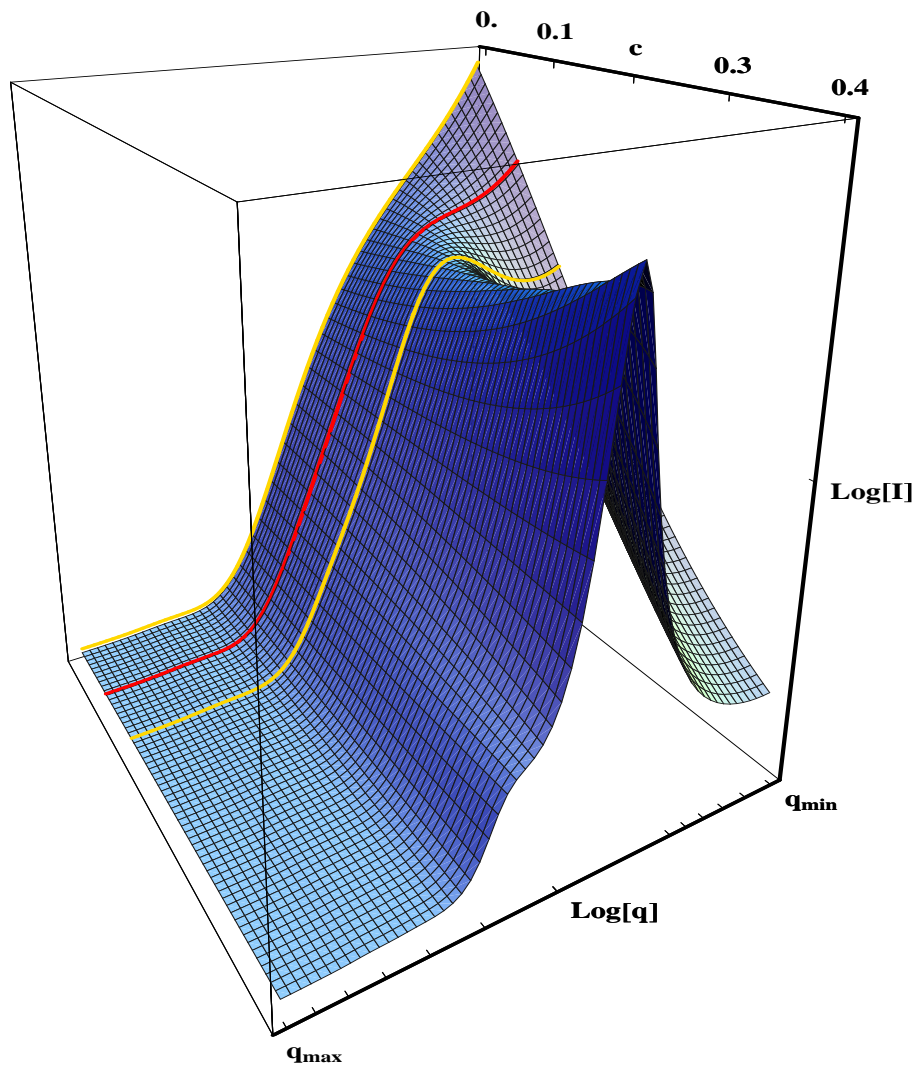


Abbildung 3.15: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Die Streukurve wurde in Abhängigkeit von verschiedenen PERCUS-YEVICK Volumenanteilen c_p berechnet. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der Regressionskurve. Gelb sind die Grenzkurven aus dem Vertrauensintervall für c_p .

in Abbildung 3.18 liefert hingegen ein völlig anderes Bild. Wie in Abbildung 3.19 durch genauere Rechnungen nochmals bestätigt wird, liegt ein Minimum etwa bei $s = 0$. Dieses hat allerdings ein sehr großes Vertrauensintervall.

Im Fall B) der Regression der 240 min geglähten Proben ergibt sich ein dem der 120 min geglähten Proben analoges Verhalten der Kurven $\text{RSS}[\bar{R}]$, $\text{RSS}[I]$, $\text{RSS}[s]$, und $\text{RSS}[c_{py}]$.⁵ Aus dem Verlauf dieser Kurven kann folglich keines der beiden Modelle bevorzugt werden. Die beiden Lösungen stellen etwa gleich tiefe lokale Minima im Lösungsraum dar. Auch ihr typisches Verhalten in der Umgebung der Lösung ist ähnlich. Ohne weitere Informationen aus unabhängigen Experimenten ist eine Unterscheidung zwischen ihnen nicht möglich. Es

⁵Die Abbildungen sind denen im Fall A) sehr ähnlich.

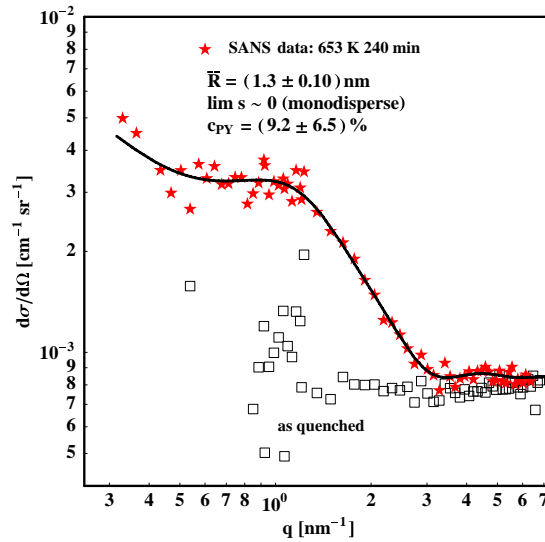


Abbildung 3.16: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ (Fall **A**). Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) und die Streudaten für das 240 min bei 653 K wärmebehandelte System sind dargestellt. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse und der Verlauf der angepassten Streukurve wurden eingefügt.

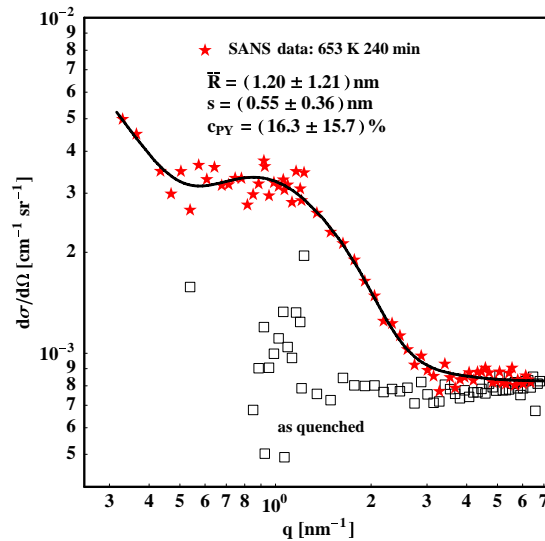


Abbildung 3.17: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ (Fall **B**). Der amorphe Ausgangszustand (as quenched) und die Streudaten für das 240 min bei 653 K wärmebehandelte System sind dargestellt. Die Ergebnisse der Regressionsanalyse und der Verlauf der angepassten Streukurve wurden eingefügt.

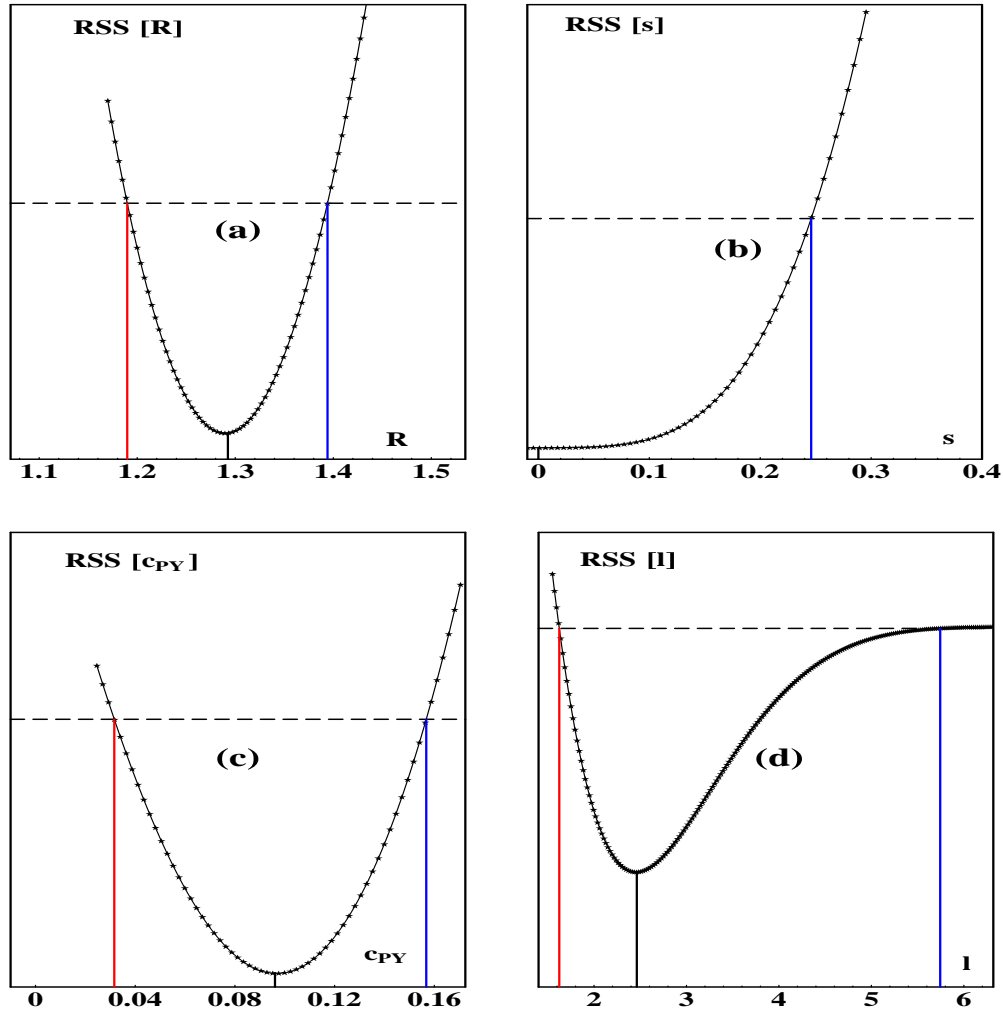


Abbildung 3.18: Der Verlauf der Summe der Abstandsquadrate $RSS[\beta_j]$ (a), (b), (c) und (d) in Abhängigkeit von den Parametern R , s , η und l in der Umgebung des globalen Minimums der nichtlinearen Regressionsanalyse bei der 240 min behandelten Probe. Die anderen Parameter werden dabei festgehalten. Es wird deutlich, dass es sich tatsächlich um ein globales Minimum handelt und dass nur in den Fällen (a) und (c) ein symmetrisches Vertrauensintervall für diese Parameter gerechtfertigt ist. Im Fall (b) ist das Vertrauensintervall nur einseitig, da der Wert von s für das globale Minimum am linken Intervallrand liegt.

lässt sich aber versuchen, plausible Argumente für die eine oder andere Lösung zu finden. Das wird im Folgenden diskutiert. Durch die nachstehenden Überlegungen kann keine der beiden Vorstellungen sicher abgelehnt werden, da die Abweichungen der gemessenen Daten vom jeweiligen Modell ähnlich sind. Neben einem Gefühl für den Einfluss verschiedener Parameter ergeben sich aber Argumente für einen der beiden möglichen Fälle. Die Regressionsanalysen für die 240 min geglühten Proben werden mit den typischen Streukurven im 120 min geglühten Fall verglichen. Da diese in einem physikalischen Zusammenhang ste-

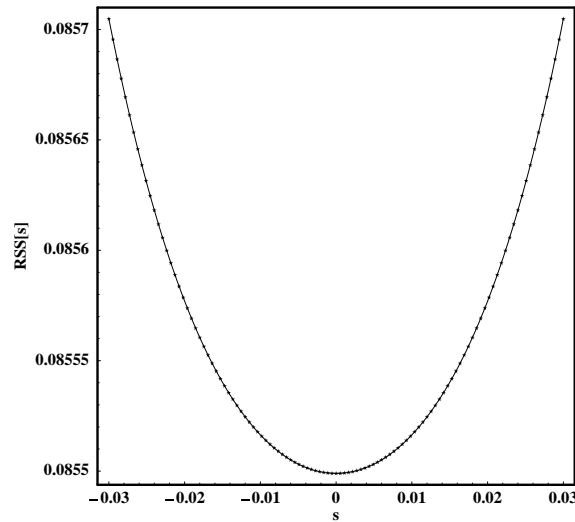


Abbildung 3.19: Die Grafik zeigt den Verlauf der Summe des Abstandsquadrates $RSS[s]$ in der Umgebung des globalen Minimums der nichtlinearen Regressionsanalyse bei der 240 min behandelten Probe. Die anderen Parameter werden dabei festgehalten. Das globale Minimum befindet sich bei $s \rightarrow 0$.

hen, sollte es zwischen den qualitativen Kurvenformen Ähnlichkeiten geben, die einem der in Betracht kommenden Modelle den Vorzug geben kann. Dazu wird der Einfluss des für die Unterscheidung wesentlichen Parameters s auf das Verhalten der Modellfunktion untersucht. Als Referenzsystem, um ein unterschiedliches topologisches Verhalten erkennen zu können, wird das gut abgesicherte Ergebnis der Analyse der 120 min geglühten Proben genutzt. Abbildung 3.20 zeigt den Einfluss des Verteilungsparameters s auf das globale Verhalten der Regressionsfunktion. Alle anderen Parameterwerte werden dabei festgehalten. Es lassen sich so die verschiedenen Hyperflächen miteinander vergleichen.

In Abbildung 3.20 ist diese Hyperfläche zuerst für den Fall der 120 min geglühten Probe zu sehen. Wie in allen folgenden 3-dimensionalen Abbildungen ist die Regressionskurve rot eingezeichnet und die Grenzen des Vertrauensintervalls werden mit gelben Kurven markiert. Es ist nützlich, den Verlauf dieser Flächen für die zwei Fälle der Regressionsanalyse der 240 min geglühten Probe zu untersuchen. Abbildung 3.21 zeigt die Topologie der Streukurven im Fall A), in dem der Verteilungsparameter $s \approx 0$ ist. Die Struktur ist der im Fall der 120 min geglühten Probe sehr ähnlich. Es scheint, als sei die Kurve der besten Parameterschätzer (rot) einfach ein wenig in Richtung $s = 0$ auf der topologisch identischen Hyperfläche verschoben wurden. Trotz der auf den ersten Blick ungewöhnlichen Entwicklung eines polydispersen zu einem monodispersen Aufbau bei längeren Glühzeiten, liefert diese Darstellung eine plausible Untermauerung dieser Aussage. Insbesondere die völlig andere Topologie der analogen Darstellung im Fall B) erhärtet diesen Hinweis. Abbildung 3.22 verdeutlicht, dass sich hier die Form der Streukurven drastisch mit dem Wert des Verteilungsparameters s ändert. Dieses unterschiedliche Verhalten kann zwar eine Modellvorstellung nicht ausschließen, aber doch helfen, den unerwarteten und ungewöhnlichen Verlauf im Fall A) leichter zu akzeptieren. Analoge Betrachtungen können für den Einfluss der zweiten

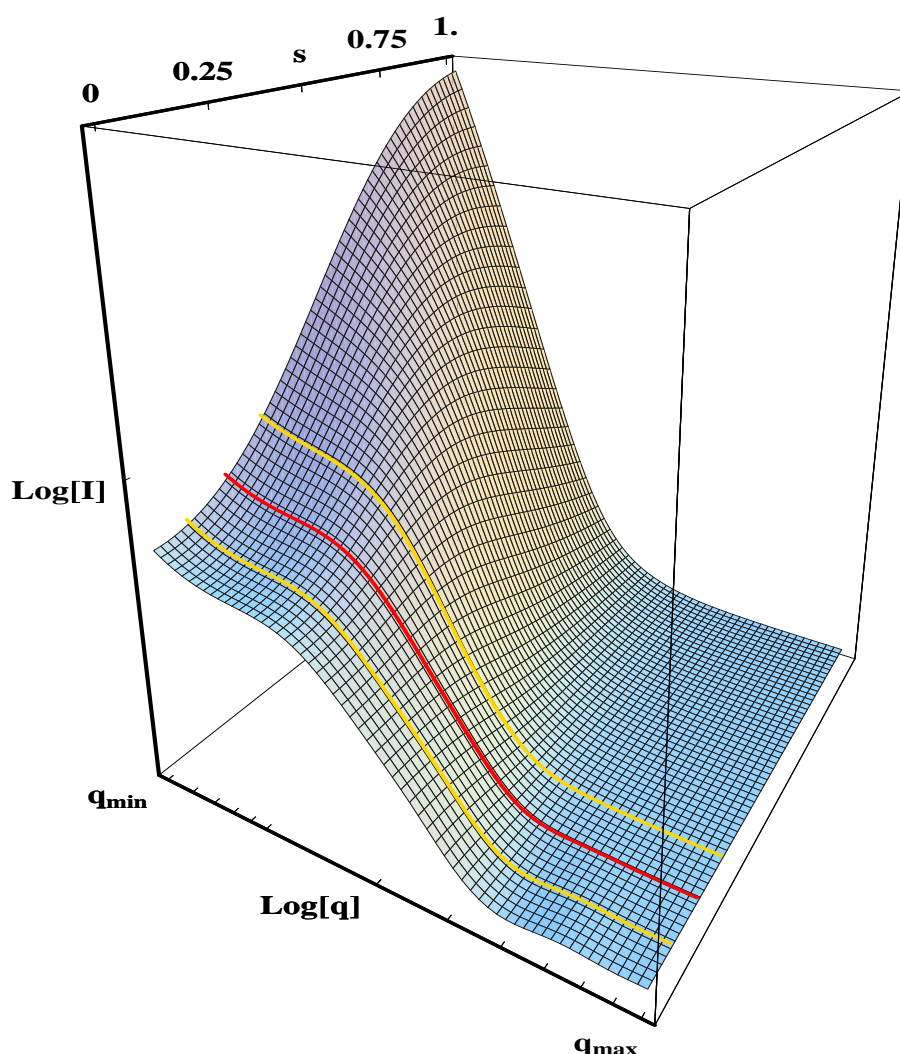


Abbildung 3.20: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ für eine Anlasszeit von 120 min. Die Streukurve ist in Abhängigkeit von verschiedenen Verteilungsparametern s berechnet worden. Die rote Kurve zeigt den Verlauf der Regressionskurve. Gelb sind die Grenzkurven aus dem Vertrauensintervall für s .

wichtigen, in den Fällen A) und B) signifikant verschiedenen, Größe c_p angestellt werden. Die Topologie dieser Hyperflächen wird wieder mit den bei der 120 min geglühten Probe gewonnenen Kurvenformen verglichen. Wenn auch nicht so deutlich wie im Fall des Verteilungsparameters s , so zeigen doch die Unterschiede in Abbildung 3.23 und Abbildung 3.23, dass die Annahme eines fast monodispersen Systems nach einer Glühzeit von 240 min nicht abwegig ist. Es fällt hier schwer ins Gewicht, dass die Ergebnisse für die 180 min geglühten Proben nur auf relativ schlechten experimentellen Daten beruhen. Mit ebenso guten Werten wie in den beiden anderen Fällen hätte anhand der Entwicklung von s eines der beiden Modellvorstellungen bevorzugt werden können. Obwohl viel für das Vorliegen einer schmalen, fast monodispersen Verteilung nach 240 min Glühzeit spricht, muss diese Frage in

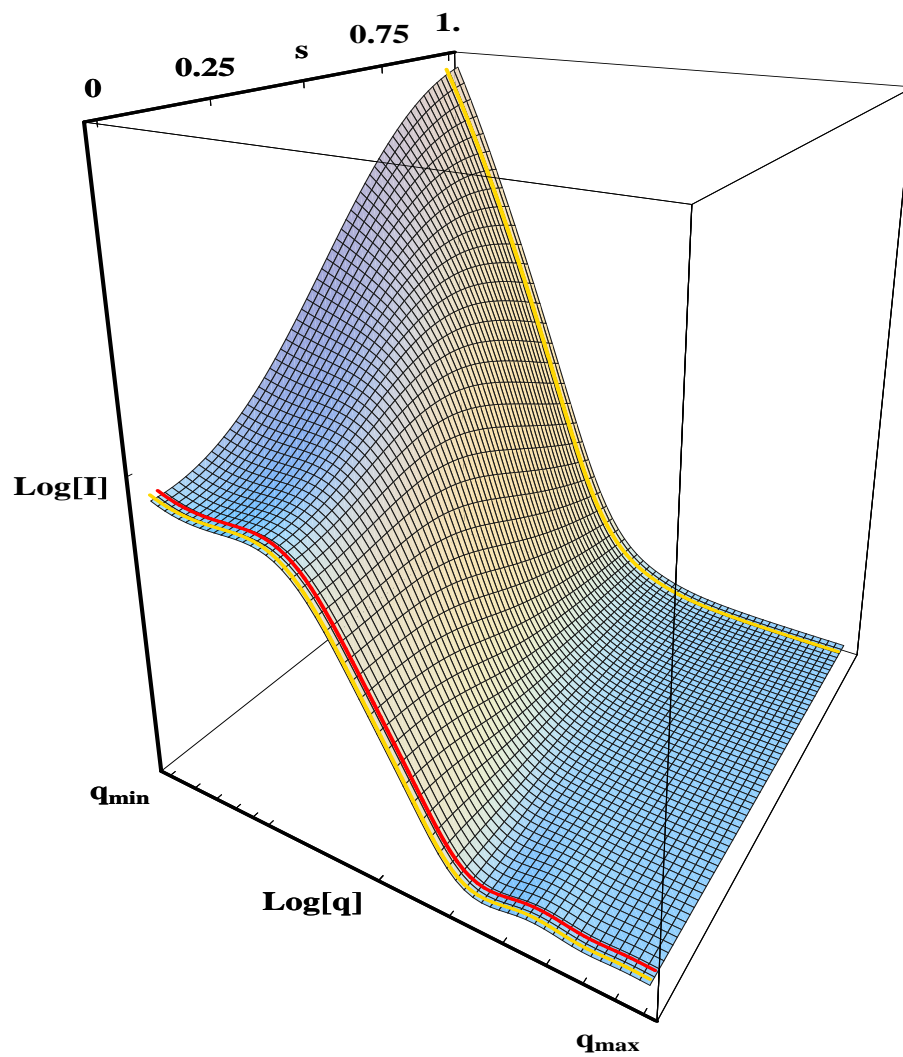


Abbildung 3.21: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten (Fall A) am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ für eine Anlasszeit von 240 min.

letzter Konsequenz hier offen bleiben.

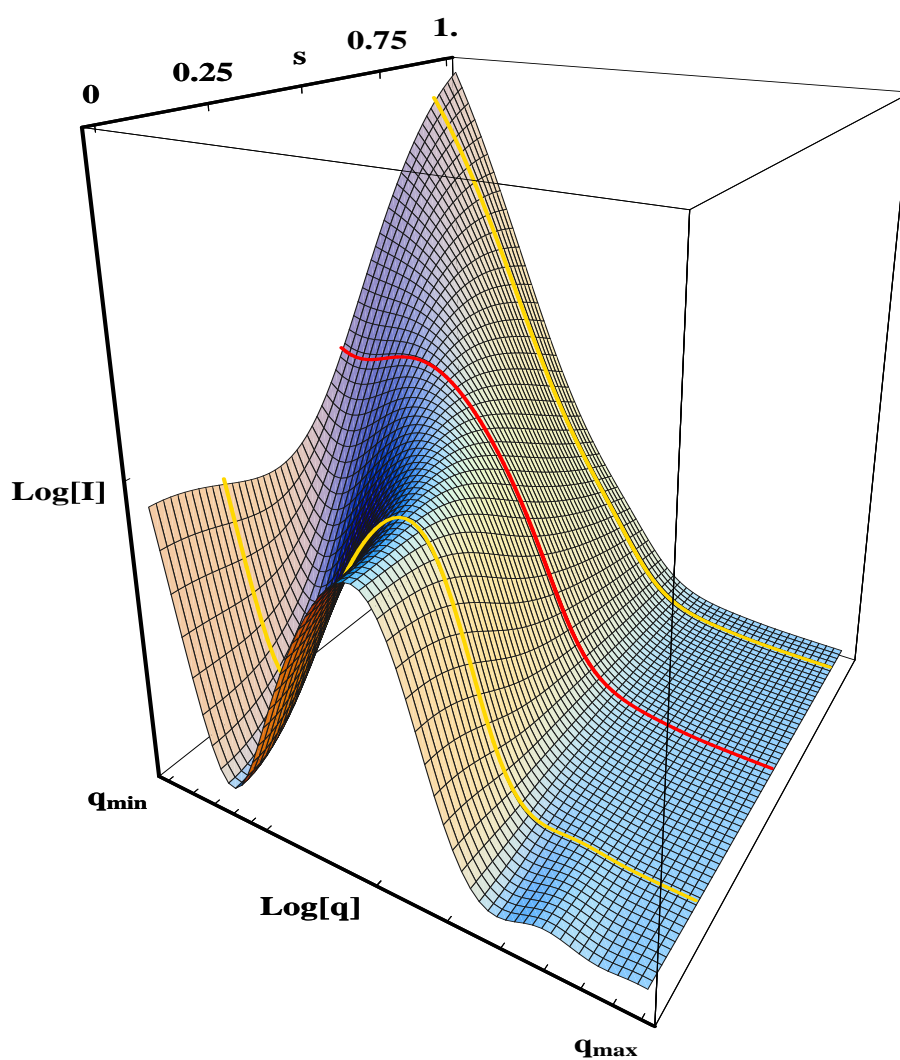


Abbildung 3.22: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten (Fall B) am System $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ für eine Anlasszeit von 240 min.

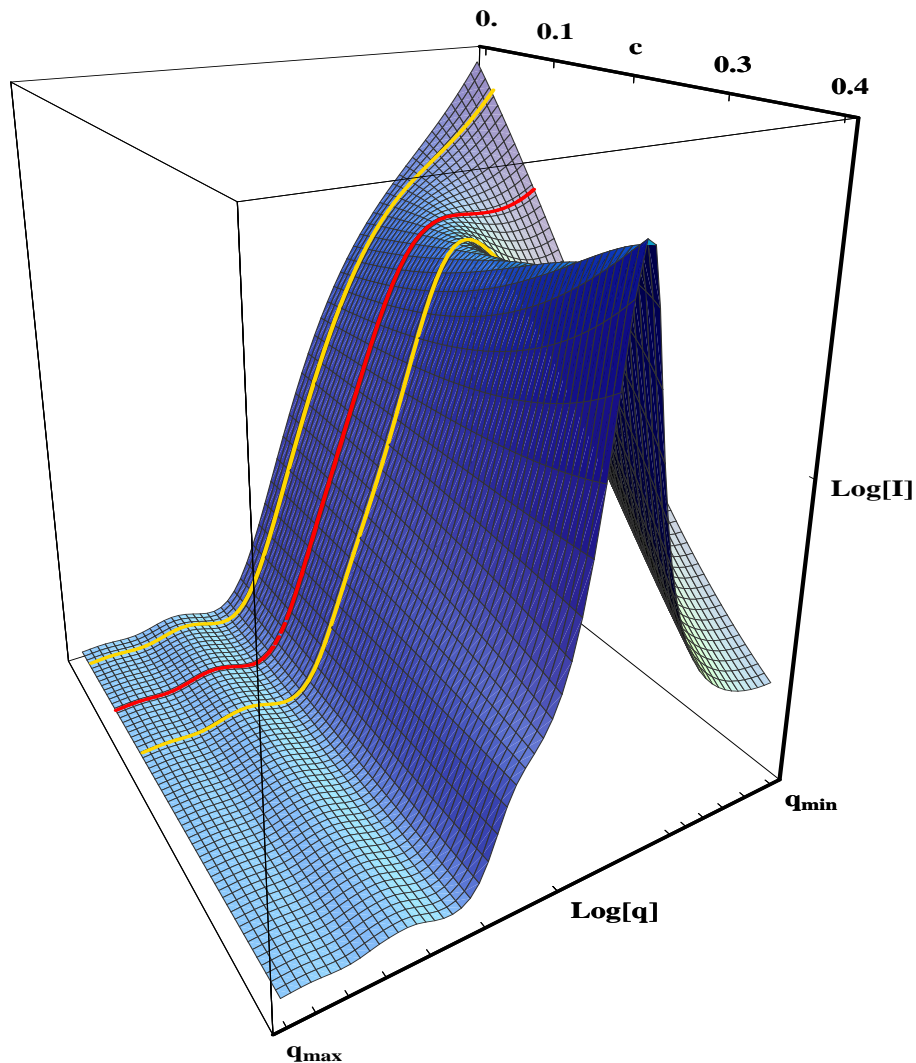


Abbildung 3.23: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten (Fall A) am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ für eine Anlasszeit von 240 min. Die Streukurven sind in Abhängigkeit von verschiedenen PERCUS-YEVICK-Volumenanteilen c berechnet worden.

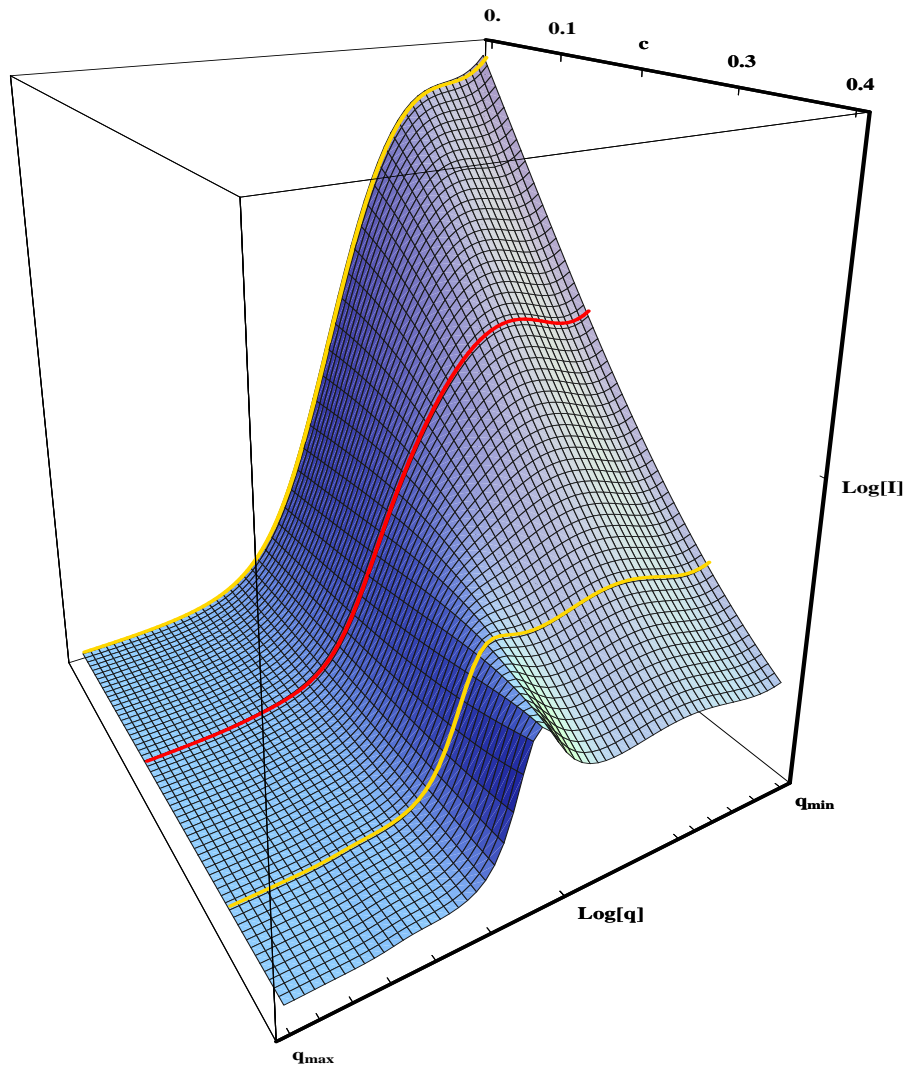


Abbildung 3.24: Analyse der Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten (Fall B) am System $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ für eine Anlasszeit von 240 min. Die Streukurven sind in Abhängigkeit von verschiedenen PERCUS-YEVICK-Volumenanteilen c berechnet worden.

3.4.1. Interpretation der Ergebnisse

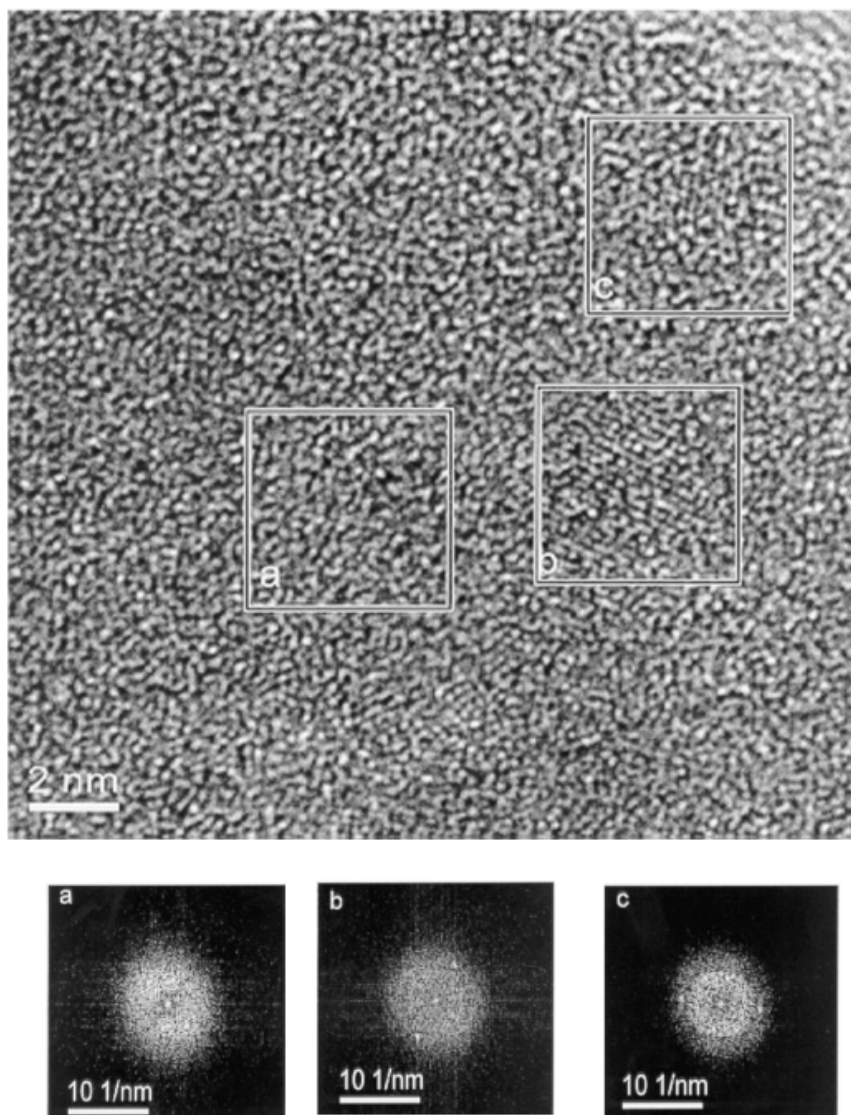


Abbildung 3.25: HREM-Abbildung der ultrafeinen Nanokristalle. Die Abbildungen a), b) und c) zeigen die Fouriertransformierten der entsprechenden Bereiche (BAUER 2001).

Um die Größenverteilung und Packungsdichten durch unabhängige Experimente abzusichern, wurden Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie (HREM) durchgeführt. In Abbildung 3.25 wird ein typischer Bildausschnitt gezeigt. Im unteren Teil sind für die mit a), b) und c) markierten Bereiche im HREM-Ausschnitt Fouriertransformationen (FFT) der elektronischen Beugungsbilder abgebildet. Es sind deutlich die nanokristallinen Bereiche in Abbildung 3.25 b) und c) anhand der Reflexe in den Fouriertransformierten zu erkennen. Der nichtkristalline Bereich im Ausschnitt a) in Abbildung 3.25 zeigt diese Re-

flexe nicht. Die Auswertung einiger HREM-Abbildungen mit unterschiedlichen Kontrasten zeigt, dass der Volumenanteil der ultrafeinen nanokristallinen Ausscheidungen mit Sicherheit unter 30 % liegt. Die Größe der kristallinen Bereiche variiert dabei von 2.2 nm bis 4.5 nm im Durchmesser bei einem Mittelwert von 2.4 nm. Werden die Ergebnisse aus den DSC-, SANS-, Röntgen- und HREM-Untersuchungen am System $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ zusammengefasst, so kristallisiert sich folgendes Bild heraus:

1. DSC-Experimente:

Die Umordnungsprozesse bei der Temperaturbehandlung verlaufen zu Beginn proportional zur Zeitdauer des Glühens. Nach 90 min sind etwa 50 % des zur Verfügung stehenden Volumenanteils umgeordnet. Ungefähr zu diesem Zeitpunkt beginnt sich in der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung ein vom Untergrund verschiedenes Signal zu zeigen (Einsetzen des Streukontrastes). Bei längeren Glühzeiten schreitet der in der DSC beobachtete Umordnungsprozess weiter voran. Wird zusätzlich ab einer Zeit t_x ein diffusionsgesteuertes Wachstum ultrafeiner Nanokristalle in Betracht gezogen, so ergibt sich ein zusätzlicher Anteil abgegebener Energie aus den DSC-Messungen. Dieser setzt $t_x = (97 \pm 53)$ min nach dem Beginn des Glühprozesses ein und liefert etwa 9 % vom absoluten Energiebetrag. Etwa 91 % der Energie werden nach diesem Modell durch lokale Umordnungsprozesse frei, die in SANS-Experimenten keinen beobachtbaren Streukontrast liefern. In Abbildung 3.14 ist eine entsprechend angepasste Kurve eingetragen. Für die kritische Fluktationsgröße r_0 und die Wachstumsgeschwindigkeit der Cluster v ergeben sich gute Parameterschätzer, deren absolute Einheiten aus diesen Experimenten allein leider nicht bestimmt werden können. Das Einsetzen der diffusionsgesteuerten Wachstumsprozesse und der damit verbundenen Änderung der Diffusivität sollte durch unabhängige Viskositätsmessungen noch bestätigt werden.

2. SANS-Experimente:

Die Darstellung der Invarianten $\int q^2 I(q) dq \sim \Delta\bar{\eta}^2 \bar{V}$ der Kleinwinkel-Streuung zeigt, dass erst für Glühzeiten größer als 90 min (bei der hier gewählten Temperatur) ein beobachtbarer Streukontrast auftritt. Nach Aussagen der DSC-Untersuchungen sollten zu diesem Zeitpunkt schon mindestens 50 % des Volumens umgewandelt sein. Daraus kann geschlossen werden, dass das Einsetzen des Streukontrastes für die Neutronen andere Ursachen als die in der DSC beobachteten Umordnung der Atome haben muss. Nach einer Glühzeit von 120 min ist der Streukontrast so gut ausgeprägt, dass die Regressionsanalyse dieser Streudaten gute Ergebnisse liefert. Als Quelle dieses Streukontrastes bieten sich polydisperse Ausscheidungen mit einem Radius von etwa 1.1 nm und einer relativ schmalen Verteilungsbreite von $s = 0.2$ nm an. Ihr Volumenanteil beträgt etwa (7 ± 6) % und sie sind von einer Diffusionszone umgeben, die eine typische Ausdehnung von ungefähr 2 nm hat. Genauere Untersuchungen der Vertrauensintervalle zeigen, dass das Auftreten dieser Diffusionszone im Rahmen einer 5 %igen Irrtumswahrscheinlichkeit statistisch abgesichert werden kann. Diese ultrafeinen Nanoteilchen sind sehr wahrscheinlich durch diffusionsgesteuerte Prozesse gebildet worden. Nach insgesamt 240 min Glühzeit hat sich der Radius der Ausscheidungen nur wenig geändert. Ob die Verteilungsbreite nun schmaler (in Richtung monodisperser Teilchen) oder breiter wird, lässt sich nicht statistisch abgesichert entscheiden. Der

Vergleich der Topologie der Streukurven liefert Hinweise auf eine Verringerung der Verteilungsbreite. Der Volumenanteil bleibt in beiden Fällen unter 30 %. In Übereinstimmung mit einfachen 2-Phasen Vorstellungen, die der Abbildung 3.10 zugrunde liegen, wird auch hier ein Ansteigen des Streukontrastes erkennbar.

3. HREM-Untersuchungen:

In den HREM-Darstellungen sind kristalline Ausscheidungen mit einem Durchmesser von ungefähr 2.4 nm zu sehen. Das passt hervorragend zu dem Bild, das die Regressionsanalyse der SANS-Daten liefert. Volumenanteile von mehr als 30 % können sicher ausgeschlossen werden. Auch das fügt sich gut zu dem Bild der SANS-Ergebnisse.

4. Röntgendiffraktionsanalyse:

Bei der Untersuchung metallischer Gläser vom Typ $\text{Zr}_{62-x}\text{Ti}_x\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ mit $0 \leq x \leq 10$ finden sich nach der Glühung Hinweise auf Quasikristalle mit Ikosaeder-Symmetrie (XING et al. 2000). Die Ikosaeder-Struktur der primären Phase wurde durch die typischen fünfzähligen Strukturen in der Elektronenbeugung im TEM nachgewiesen. In Abhängigkeit vom Titan-Gehalt werden nach der Temperaturbehandlung verschieden große Ausscheidungen von (50 – 100) nm bei $x = 3$ über ~ 5 nm bei $x = 5$ bis zu < 3 nm bei $x = 7.5$ ⁶ gemessen. Die Beobachtung sehr kleiner quasikristalliner Ausscheidungen mit Ikosaeder-Symmetrie deutet auf eine Veränderung der Nahordnung gegenüber dem Ausgangszustand hin.

Die Ergebnisse in ihrer Gesamtheit können zu einer Modellvorstellung der Nanokristallisation in diesem Beispiel ausgebaut werden. Zu Beginn der Wärmebehandlung findet eine Änderung der Nahordnung statt. Aus energetischen Betrachtungen freier Cluster ist bekannt, dass die Ikosaeder-Strukturen eine günstige Anordnung der Atome darstellen, wenn diese alle eine ähnliche Größe aufweisen (siehe z. B. die umfangreiche Diskussion in HOLLAND-MORITZ 1998). Abbildung 3.26 zeigt die Geometrie der Ikosaeder-Grundbausteine. Diese aus molekulardynamischen Rechnungen mit MIE-Potentialen⁷ gewonnenen Ergebnisse (siehe z. B. RONCHETTI und COZZINI 1994, JONSSON und ANDERSEN 1988, MARET, PASTUREL, SENILLOU, DUBOIS und CHIEUX 1989, MARET, POMME, PASTUREL und CHIEUX 1990, DASGUPA, INDRANI, RAMASWAMY und PHANI 1991) bestätigen sich für Computersimulationen unter Verwendung sogenannter DZUGUTOV-Potentiale (DOYE, WALES und SIMDYANKIN 2001). Viele typische Eigenschaften der Streu- und Korrelationsfunktionen metallischer Gläser lassen sich gut mit diesem Potential wiedergeben (siehe z. B. SADIGH, DZUGUTOV und ELLIOT 1999, DZUGUTOV 1993). Die Resultate für freie Cluster können nicht direkt auf die Cluster in einer unterkühlten Schmelze übertragen werden, da hier die Wechselwirkung mit der amorphen Matrix eine zusätzliche Rolle spielt. Einiges weist darauf hin, dass für gebundene Cluster diese geometrische Anordnung der Atome in einigen Fällen ebenfalls energetisch günstig sein kann (siehe z. B. NOSE und YONEZAWA 1986, NOSE und YONEZAWA 1985, YONEZAWA 1991, MARET, DUBOIS und CHIEUX 1993, DOYE et al. 2001). Wenn auch für kleine Cluster diese ikosaederische Nahordnung von Vorteil ist, so wird doch klar, dass das für größere und speziell makroskopische

⁶dem hier näher untersuchten Fall

⁷ $V(r) = \left(\frac{\mu}{r}\right)^m - \left(\frac{\nu}{r}\right)^n$, wobei $n = 6$ und $m = 12$ als LENNARD-JONES Potential am bekanntesten ist.

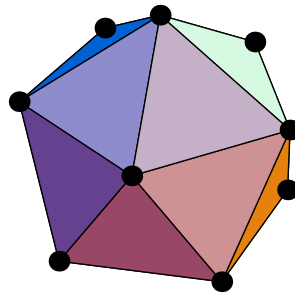


Abbildung 3.26: Geometrie eines Ikosaeders. Zu den 12 Oberflächenatomen kommt noch ein Atom im Zentrum.

Kristalle nicht mehr der Fall sein kann. Die interatomaren Abstände zwischen den Atomen auf der Oberfläche eines Ikosaeders⁸ sind etwa 5 % größer als die Abstände zum Zentralatom (siehe NELSON und SPAEPEN 1989, NELSON 1983, HOLLAND-MORITZ 1998). Diese fehlende optimale Raumauffüllung wird als „space-frustration“ bezeichnet. Wächst dieser Cluster und werden immer neue Schalen in der Ikosaeder-Struktur aufgefüllt, so steigt die „space-frustration“. Damit sinkt natürlich die Packungsdichte und der energetische Vorteil ikosaedrischer Strukturen schwindet mit der Anzahl der eingebauten Atome. Wenn eine kritische Größe erreicht wird, bedeutet das, dass herkömmlich dicht gepackte Strukturen mit fcc- oder hcp-Symmetrie energetisch günstiger werden. Experimente mit Goldatomen (siehe z. B. JIJIMA und ICHIHASHI 1986) zeigen eine kritische Größe von etwa 300 Atomen bei einem Clusterdurchmesser von etwa 2 nm. Rechnungen mit MIE-Potentialen ergeben kritische Atomzahlen von etwa 600 Atomen (ALLPRESS und SANDERS 1970). Diese Ergebnisse sind an Systemen mit nur einer Atomsorte gewonnen wurden. Für verschiedene Atomsorten ist die Situation komplexer. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die ermittelten Dimensionen auch hier typisch sein werden, wenn die Atome alle ähnliche Radien aufweisen. Diese Größenordnungen passen wiederum sehr gut zu den aus den SANS-, HREM- und Röntgen-Untersuchungen gewonnenen Parameterwerten in dem untersuchten System. Daraus lässt sich eine Modellvorstellung für den Ablauf der Nanokristallisation in dem amorphen metallischen Glas $Zr_{54,5}Ti_{7,5}Al_{10}Cu_{20}Ni_8$ entwerfen. Diese wird an der schematischen Abbildung 3.27 an vier Teilschritten erläutert.

1. Ausgangssituation ist eine amorphe Matrix bestehend aus verschiedenen, in etwa gleich großen Atomsorten. Schematisch wird dieser Zustand durch die zufällige Verteilung der verschieden farbigen Punkte in Abbildung 3.27 a) veranschaulicht. Wird diese Probe bei einer Temperatur in der Nähe der Glas temperatur und unter der Temperatur des ersten exothermen Maximums T_{x1} isotherm ge glüht, so kann folgender Prozess ablaufen.

⁸Der Ikosaeder sei für diese Betrachtungen zur Vereinfachung aus Atomen gleicher Größe aufgebaut.

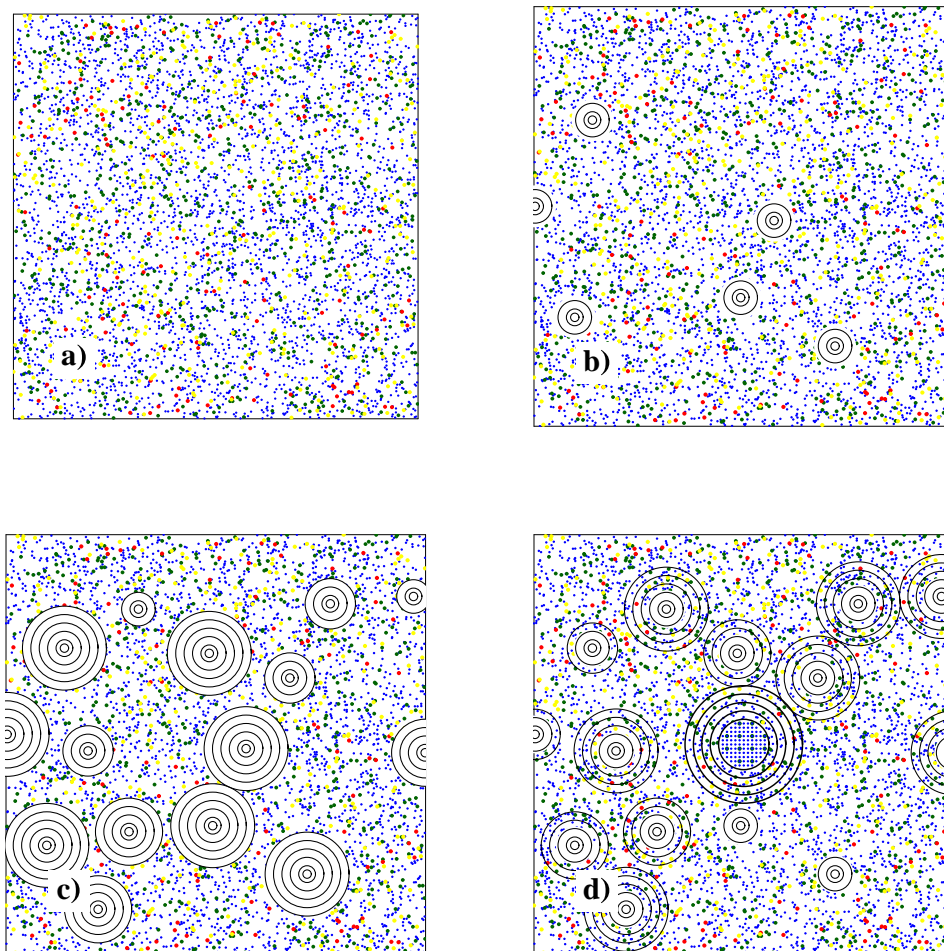


Abbildung 3.27: Schematischer Ablauf der Bildung ultrafeiner Ausscheidungen am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$. Die Teilbilder a), b), c) und d) veranschaulichen verschiedene Phasen der Modellvorstellung von der Nanokristallisation.

- Es kommt zu einer lokalen Änderung der Nahordnung durch den Glühprozess. In der ungeordneten amorphen Phase bilden sich Cluster mit ikosaederischer Symmetrie. Diese Phase wird in Abbildung 3.27 b) wiedergegeben. Die kreisförmigen Bereiche mit Schalenstruktur sollen symbolisch für das Entstehen einer lokalen Nahordnung stehen. Diese lokale Umordnung zu energetisch günstigeren Strukturen setzt Energie frei. Der Betrag ist proportional zum ungeordneten Volumenanteil. Die DSC-Kurven spiegeln diesen Prozess wieder (siehe Abbildung 3.11). Dabei kommt es noch zu keiner signifikanten Ausbildung eines in der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung beobachtbaren Streukontrastes. Das könnte sich aus der ähnlichen chemischen Zusammensetzung der Cluster und der amorphen Phase erklären. Auch die möglichen Dichteänderungen der geordneten Bereiche im Vergleich zur ungeordneten Matrix sind wahrscheinlich gering.

3. Im Verlauf der Temperaturbehandlung wird so allmählich mehr und mehr amorphe Phase in eine Phase mit ikosaedrischer Nahordnung umgewandelt. Der Effekt der „space-frustration“ begrenzt aber das weitere Wachstum dieser Bereiche. Er wird das Anwachsen kleiner geordneter Bereiche bevorteilen, da mit dem Größenwachstum die Fehlpassung steigt. In Abbildung 3.27 c) wird dieser Zustand veranschaulicht. Die geordneten Gebiete (kreisförmige Bereiche mit Schalenstruktur) sind zum Teil so gewachsen, dass eine weitere Ausdehnung der großen bereits nahgeordneten Bereiche keinen Energiegewinn mehr bringt. Wenn kleine Cluster zugunsten großer, deren Ausdehnung nah dem des kritischen Radius ist, wachsen, sollte das zu einer relativ schmalen Größenverteilung führen. Ab einer bestimmten Teilchenzahl in den ikosaedrisch geordneten Systemen wird es einen qualitativen Umschwung geben. Dichter gepackte Strukturen, wie fcc-Gitter, werden energetisch günstiger und es kommt zur Entstehung der ultrafeinen Nanokristalle. Diese Phase soll in Abbildung 3.27 d) zum Ausdruck kommen. In einem Gebiet mit ausgebildeter Nahordnung entsteht im Zentrum ein Nanokristall. Erst die Ausbildung dieser Nanokristalle bewirkt einen mit SANS beobachtbaren Streukontrast. Aus den Daten wird ein mittlerer Radius von etwa ~ 1.2 nm ermittelt. Die Signifikanz einer Diffusionszone um diese Teilchen von mindestens 1.6 nm und ein PERCUS-YEVICK Hartkugelradius von etwa 2.4 nm deuten darauf hin, dass die geordneten Bereiche größer sind als die kristallinen Ausscheidungen selbst.
4. Wenn nach 120 min schon mehr als 50 % des Volumens umgeordnet sind, wird damit auch klar, warum mit SANS und HTEM nur Volumenanteile der nanokristallinen Phase von weniger als 10 % beobachtet werden. Die DSC registriert in erster Linie den lokalen Umordnungsprozess, während SANS und HTEM nur Kontraste zwischen amorpher und kristalliner Phase beobachten. Ein weiterer Schlüsselpunkt für die unterschiedliche Ausdehnung der nahgeordneten Bereiche und der Dimensionen der ultrafeinen Nanokristalle ist das Auftreten einer Diffusionszone um die Ausscheidungen. Offenbar entstehen die Nanokristalle durch diffusive Prozesse. Solange die Gitterstruktur gegenüber den Clustern mit ikosaeder Schalen energetisch ungünstig ist, spielt es kaum eine wesentliche Rolle, welche Atome im Cluster eingebaut werden. Bei der Bildung der Kristallstruktur müssen aber genau die richtigen Atome zur Verfügung stehen. Diese können durch Diffusion herangeschafft bzw. die Atome die sich nicht in diese Gitterstruktur einbauen lassen, abtransportiert werden. Die bei diesen Temperaturen im amorphen System offenbar geringe Diffusivität für die Atome kann dabei durch die hohe Packungsdichte der nahgeordneten Cluster erheblich gesteigert werden. Dieser Effekt erhöhter Diffusivität ist aus Untersuchungen der Diffusionseigenschaften an Korngrenzen aus der Kristallphysik hinlänglich bekannt. Symbolisch wird dies in Abbildung 3.27 d) durch das Eindringen der farbigen Punkte (Atome) in die kreisförmigen Bereiche mit Schalenstruktur dargestellt. Computer-Experimente mit Perkulationsclustern zeigen, dass die Schwelle für das Auftreten von Diffusionspfaden etwa bei Volumenanteilen von > 35 % liegt (siehe z. B. ZIMAN 1979, MECKE und STOYAN 2000). Es kommt zu einer im Vergleich zur amorphen Phase verstärkten Diffusion der Atome entlang der durch das Zusammenstoßen der Cluster erzeugten Diffusionswege. Die Bildung der Gitterstruktur in den ultrafeinen Nanoclustern mani-

festiert sich neben den gut identifizierten Bereichen im HREM (siehe Abbildung 3.25) auch in der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung. Das kann seine Ursachen sowohl in der sich im Vergleich zur amorphen Phase geänderten Dichte haben, als auch in der Entstehung eines Streulängenkontrastes durch Veränderung der chemischen Struktur in der Ausscheidung begründet sein. Letztere Variante wäre wieder eng mit der Diffusionsmöglichkeit der verschiedenen Atomsorten in die Cluster verbunden. Leider reicht die Statistik der Messdaten nicht aus, um diese beiden Vorstellungen quantitativ zu trennen. Da die Ursache des Umschlagens der Ikosaeder- in die Gitter-Symmetrie durch einen Packungseffekt zustande kommt, ist eine Dichteänderung unmittelbar verständlich. Dass es einen zusätzlichen Einfluss durch eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Kristallite gibt, ist zumindest sehr wahrscheinlich.

3.5. Zusammenfassung

Die Erweiterung des in Kapitel 2 entwickelten Modells für verdünnte polydisperse Ausscheidungen auf größere Packungsdichten mit dem PERKUS-YEVICK-Modell konnte erfolgreich auf reale SANS-Daten angewendet werden. Zusammen mit den Ergebnissen aus vielen anderen Untersuchungen am System $\text{Zr}_{54,5}\text{Ti}_{7,5}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_8$ wird mit den gewonnenen Daten der Kleinwinkel-Streuung ein Modell zur Erklärung des Transformationsverhaltens der amorphen Phase in die nanokristalline Phase vorgeschlagen. Nach der erfolgreichen Anwendung der Regressionsanalyse auf die SANS-Experimente bleiben einige Fragen für weitere Untersuchungen offen. So konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die Teilchengrößenverteilung nach längerer Glühung schmaler oder breiter wird. Dazu reichte die Qualität des Datenmaterials aus den SANS-Experimenten nicht aus. Das erarbeitete Modell für den speziellen Transformationsprozess in diesem metallischen Glas kann als Diskussionsgrundlage für weitere Experimente dienen. Auch in anderen amorphen Systemen sollten sich Hinweise auf diese Art von Nanokristallisation zeigen.

Teil II.

Kleinwinkel-Streuung an Fraktalen

4. Fraktale Strukturen

4.1. Überblick

Die Methode der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung ist für die Untersuchung unterschiedlichster Materialien geeignet. Es lässt sich eine Hierarchie von Strukturen aufbauen, für die verschiedene Herangehensweisen entwickelt worden sind. Der allgemeine Fall wird durch beliebige Fluktationen der Streulängendichte in der Probe sowie im Modell beschrieben. Es lassen sich dann Modelle für kontinuierliche sowie sprunghafte Änderungen der Streulängendichte unterscheiden. Sprunghafte Änderungen an Grenzflächen werden z. B. bei amorphen Systemen beobachtet, die partiell auf polymorphe Weise kristallisiert sind. Andere Beispiele für dieses Verhalten der Streulängendichte sind Emulsionen. Für diese Systeme liefert ein Zweiphasenmodell eine gute Beschreibung der beobachteten Streuung. Ein Beispiel für die kontinuierliche Änderung ist die spinodale Entmischung. Dieses Phänomen wird ebenfalls in einigen amorphen Systemen beobachtet. Ein Beispiel für das gleichzeitige Auftreten von Grenzflächen und einer kontinuierlichen Änderung der Streulängendichte ist das Modell für Ausscheidungen mit Diffusionszonen aus Abschnitt 2.3. Im Allgemeinen bestimmt damit die geometrische Verteilung von Gebieten unterschiedlicher Streulängendichte die Streufunktion. Das einfache Beispiel einer Zwei-Phasen-Struktur ohne kontinuierliche Dichteänderung, aber mit Grenzflächen, macht das deutlich. Hier gibt es ein weites Gebiet möglicher Konfigurationen zwischen Ordnung sowie qualitativ und quantitativ unterschiedlicher Clusterung. Monodisperse Kugeln auf einem regulären Gitter (ähnlich der Anordnung von Atomen im Kristall) bilden die Struktur mit der höchsten Ordnung und der Korrelationslänge ∞ . Werden solche monodispersen Kugeln zufällig dicht gepackt, führt das zu einer Verringerung der Ordnung und zu Korrelationslängen größer oder gleich dem Kugeldurchmesser. Zur Beschreibung der Streuung an diesen Systemen kann das PERKUS-YEVICK Modell verwendet werden. Eine zufällige Verteilung dieser Kugeln führt zu einer Struktur mit der Korrelationslänge ≈ 0 . Im letzten Fall liefert eine Unterscheidung in stark verdünnte und nicht verdünnte Systeme unterschiedliche Grenzfälle. Für verdünnte Systeme werden die Wechselwirkungen der Streuamplituden von verschiedenen Teilchen vernachlässigt. Dies ist formal möglich und liefert eine gute Beschreibung für Teilchen in einer Matrix und kleine Teilchendichten. Dieser Fall wurde in Abschnitt 2.4 ausführlich behandelt. Bei nichtverdünnten Systemen sind Überlappungen der Basiselemente möglich. Dies kann als Übergang zu zufälligen Zwei-Phasen-Strukturen verstanden werden. Ein Beispiel für eine Beschreibung dieser Strukturen ist die Formulierung von **KOLMOGOROV-JOHNSON-MEHL-AVRAMI** (siehe KOLMOGOROV 1937, JOHNSON und MEHL 1939, AVRAMI 1939). Dieser Ansatz wird im Abschnitt 3.4 diskutiert. All diese Ansätze lassen sich auf polydisperse Kugeln ausdehnen.

Im Abschnitt 2.4.2 wurde das für verdünnte Systeme und im Abschnitt 3.3 für unverdünnte Systeme mit einem hard-core-PERCUS-YEVICK Modell gezeigt. Eine weitere Verallgemeinerung auf nicht verdünnte, zufällige Verteilungen mit möglichen Überlappungen der Teilchen führt zu den Booleschen Modellen, in denen das KJMA-Modell einen Spezialfall darstellt. Anstelle von Kugeln sind dabei weitere geometrische Grundbausteine möglich. So lassen sich Würfel, Ellipsoide sowie reguläre und zufällige Polyeder verwenden, um Streufunktionen für polydisperse Systeme zu berechnen. Als eine spezielle Art Polydispersität kann dabei die Selbstähnlichkeit der Verteilungen von Größe und Häufigkeit angesehen werden. Das führt zur Vorstellung der Fraktale.

In den Kapiteln 2 und 3 wurde die Anwendung der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung auf Strukturen dargestellt, die sich von den nun folgenden Anwendungen stark unterscheiden. Dort waren Ausscheidungen mit definierter geometrischer Grenzfläche in einer homogenen Matrix eingebettet. Bei der Streuung an fraktalen Systemen ist das nicht mehr der Fall. Der Begriff FRAKTAL (siehe MANDELBROT 1972, MANDELBROT 1977, MANDELBROT 1991, FALCONNER 1993) wurde eingeführt, um Skalenverhalten und Selbstähnlichkeit von Strukturen zu beschreiben. Ausgehend von einer Streuamplitude für zufällig im Raum verteilte Polyeder werden in diesem Kapitel die exakten Streuamplituden für Oberflächenfraktale abgeleitet. Diese von HERMANN und OHSER (1992) vorgeschlagene Methode wird dann verwendet, um die Streudaten realer Strukturen zu erklären. Die hier behandelten Oberflächenfraktale sind formal mit dem KJMA-Modell verwandt, unterscheiden sich aber wesentlich von den Standardformen des KJMA-Modells bezüglich des Skalenverhaltens der spezifischen Grenzfläche. Andererseits können die beschriebenen Oberflächenfraktale als KJMA-Variante dargestellt werden. Daraus folgt, dass durch eine geeignete Wahl von Keimbildungsrate und Wachstumsgeschwindigkeit maßgeschneiderte Werkstoffe mit fraktaler Struktur erzeugt werden können. Das wird hier nicht weiter verfolgt. Stattdessen wird an einem Beispielsystem untersucht, welche Anforderungen an die Messverfahren und Auswerteroutinen zu stellen sind, um diese Modelle praktisch verwenden zu können. Das benutzte Referenzsystem mit fraktalen inneren Grenzflächen wird Zement sein. Dieses Material erweist sich im Aufbau als so kompliziert, dass eine ausschließliche Modellierung der Grenzflächenfraktalität die Streudaten nicht mehr bei allen vorliegenden Daten erklären kann. Neben dem Oberflächenfraktal wird deshalb auch eine Beschreibung der Volumenfraktalität notwendig werden. WONG und CAO (1992) entwickelten eine Näherungsmethode, mit der die Streuamplitude aus Anteilen von Oberflächen- und Volumenfraktalität beschrieben werden kann. Durch die Verwendung einiger, oft drastischer, Näherungen ist es schwer vorherzusagen, ob sich dieser Ansatz zur Auswertung realer Experimente verwenden lässt. Bei der Analyse verschiedener Experimente wird deutlich, dass durch die experimentellen Streudaten ein weiter q -Bereich abgedeckt werden muss, um diesen Ansatz verwenden zu können. Das stellt in dem Sinne keine Einschränkung dar, da es eine notwendige Voraussetzung für die Untersuchung von Skalengesetzen überhaupt ist. Um den Parametern Oberflächen- und Volumenfraktalität einen physikalischen Sinn zu verleihen, ist somit Datenmaterial nötig, welches Informationen über die räumliche Ausdehnung innerhalb von mindestens 2 – 3 Größenordnungen liefern kann. Daneben erlaubt die Angabe von Vertrauensbereichen für die Parameterschätzer von Oberflächen- und Volumenfraktalität eine Aussage über die benötigte statistische Genauigkeit der Messdaten. Mit Computereperimenten kann gezeigt

werden, welche statistische Qualität experimentelle Daten mindestens aufweisen müssen, damit die Angabe von fraktalen Dimensionen sinnvoll ist. Für die in dieser Qualität vorliegenden Streuexperimente wird die praktische Anwendbarkeit des Ansatzes von WONG und CAO (1992) gezeigt.

4.2. Motivation, das Modellsystem Zement

Die mikroskopischen Eigenschaften der inneren Grenzflächen haben oft einen großen Einfluss auf makroskopische Materialparameter (SAHIMI 1995, HILFER 1996, BISWAL, MANWART und HILFER 1998, CUI und CAHYADI 2001). Beispielsweise zeigt der Zusammenhang der fraktalen Dimension d_f der Grenzfläche mit Transportparametern (MENG 1993), dass der Feuchtigkeitstransport in verschiedenen Sandsteinproben im direkten Zusammenhang mit d_f steht. Es besteht eine Korrelation zwischen der fraktalen Dimension der inneren Oberfläche d_f und den makroskopischen Parametern D und K . Mit D wird der relative Diffusionskoeffizienten und mit K die Permeabilität bezeichnet.

$$D = P_r^{2(1+d_f)}, K = \frac{r_w}{s_w} P_r^{2(1+d_f)}. \quad (4.1)$$

Die Größe r_w beschreibt darin den effektiven Poren-Radius und P_r die relevante Porosität sowie s_w die effektive innere Oberfläche. Um mit Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimenten einen Zugang zu diesen geometrischen Parametern der inneren Oberfläche zu bekommen, ist eine Vorstellung vom Aufbau derselben nötig. Daraus können dann Streuquerschnitte abgeleitet und mit dem Experiment verglichen werden. Wie schon in Kapitel 2 werden die entwickelten Modellvorstellungen parallel auf ein konkretes Experiment angewendet. Als Referenzsystem, an dem die verschiedenen Modelle für selbstähnliche Strukturen getestet werden, wird Zement verwendet. Herr Dr. F. Häussler stellte dafür Daten aus seiner sehr umfangreichen Sammlung verschiedenster Zusammensetzungen und Kontrastierungen zur Verfügung (siehe auch HAEUSSLER, EICHHORN und BAUMBACH 1994, HÄUSSLER, HEMPEL, EICHHORN, HEMPEL und BAUMBACH 1995). Zement bildet bei der Aushärtung äußerst komplizierte und vielskalige Strukturen (siehe z. B. LIVINGSTON 2000) und ist deshalb ein guter Untersuchungsgegenstand, an dem sowohl Modelle für komplexe Materialien, als auch statistische Verfahren getestet werden können. Abbildung 4.1 zeigt den Aufbau einer solchen Probe, durch ein Elektronenmikroskop betrachtet.

Es sind viele Nadeln zu erkennen, die eine fast kompakte Struktur als Hintergrund bilden. Diese Hydrationsprodukte des C_3S sind kristalline- und quasi-kristalline Kalziumsilikathydrate (C-S-H-Phasen). Daneben gibt es noch kleine Poren, die eine wässrige Lösung verschiedener Zementbestandteile enthalten. Das liefert die Motivation, die Simulation der Kleinwinkel-Amplitude an diesem System, als Ergebnis einer Streuung an der Grenzfläche zwischen den Kristalliten und den Poren als ein zweiphasiges, zufälliges System aufzufassen. Die eine Phase wird repräsentiert durch die C-S-H-Teilchen und die andere durch die wässrige Lösung in den Poren.

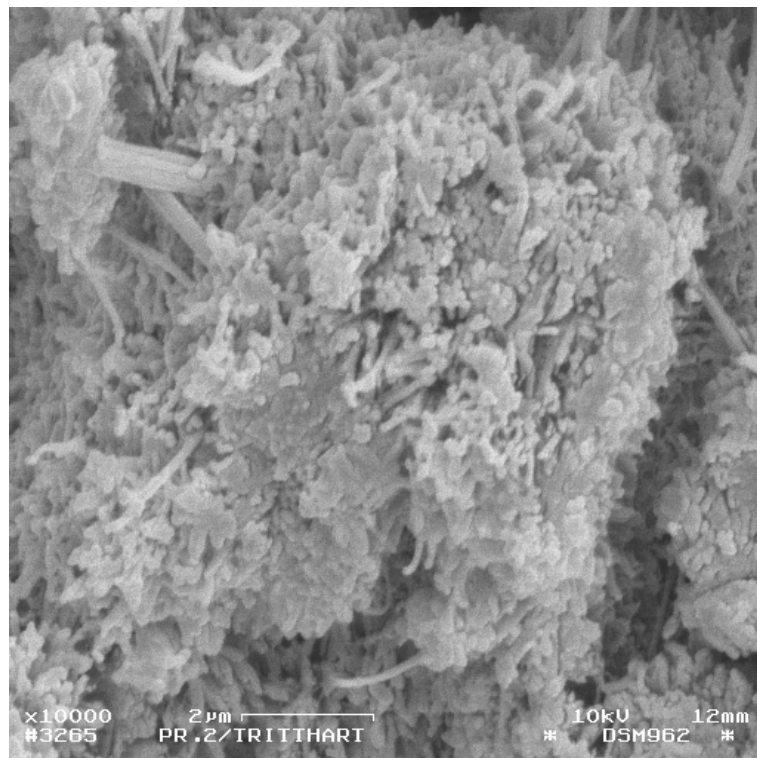


Abbildung 4.1: Scanning-Electron-Microskop- (SEM)-Bild einer Zementprobe mit einer Seitenlänge von $11 \mu m$ (aus HEINEMANN et al. 1999).

4.3. Exakte Streuamplitude für Oberflächenfraktale

Für ein statistisch isotropes System ohne langreichweitige Ordnung gilt: die Kleinwinkel-Streuintensität $I(q)$ wird durch die Korrelationsfunktion $\alpha(r)$ bestimmt (siehe z. B. POROD (1982) oder Anhang A).

$$I(q) = \int_{r=0}^{\infty} dr 4\pi r^2 \alpha(r) \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (4.2)$$

Es besteht die Aufgabe, aus den Modellannahmen für die behandelte Struktur ein geeignetes $\alpha(r)$ zu konstruieren. Zuerst wird dazu ein Poisson-Polyeder-Modell verwendet. Es wird konstruiert, indem zufällige Ebenen homogen und isotrop im Raum verteilt werden (siehe z. B. STOYAN, KENDALL und MECKE 1995). In Abbildung 4.2 ist das Ergebnis dieser Prozedur schematisch dargestellt. Die durch die Grenzebenen gebildeten Körper werden Poisson-Polyeder genannt.

In einem weiteren Zufallsprozess wird ein Teil dieser Polyeder ausgewählt und als Phase a bezeichnet. Die Summe der Volumen aller ausgewählten Polyeder im Verhältnis zum Gesamtvolumen ergibt den Volumenanteil c_a der Phase a . Neben dem Streukontrast Δp bestimmt dieser die absolute Kleinwinkel-Streuintensität mit. Für diese Art zufälliger Modelle, bei denen auf einem Poissonpunktfeld der Dichte λ konvexe Teilchen mit dem mittleren Volumen \bar{V} fixiert werden, lassen sich exakte Beziehungen für den Volumenanteil c_a und die

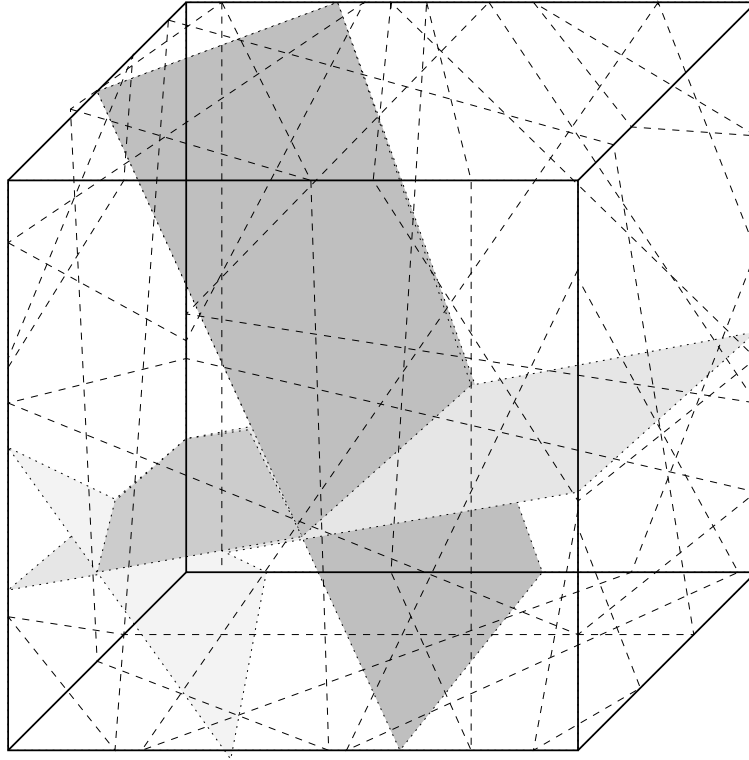


Abbildung 4.2: Konstruktion der Poisson-Polyeder aus den Schnittfiguren zufällig im Raum verteilter Ebenen.

Korrelationsfunktion $C(r)$ ableiten (siehe z. B. HERMANN 1991, STOYAN et al. 1995).

$$c_a = 1 - \exp(-\lambda \bar{V}) \quad (4.3)$$

$$C(r) = 2c_a - 1 + (1 - c_a)^2 \exp(\lambda \bar{\gamma}(r)) \quad (4.4)$$

Die Abstandsverteilungsfunktion $\bar{\gamma}(r)$ wird durch Mittelung über alle möglichen Teilchen im Modell gewonnen.

$$\bar{\gamma}(r) = \left\langle \left\langle \frac{1}{V} \int s(\mathbf{u} + \mathbf{r}) s(\mathbf{u}) dV_u \right\rangle_{\Omega} \right\rangle_{\text{Teilchen}} \quad (4.5)$$

Für die Funktion $s(\mathbf{r})$ gilt:

$$s(r) = \begin{cases} 1 & : \mathbf{r} \in \text{Teilchen} \\ 0 & : \text{sonst.} \end{cases} \quad (4.6)$$

Für zweiphasige Systeme kann damit die Korrelationsfunktion $\alpha(r)$ errechnet werden. Durch Fouriertransformation ergibt sich daraus die Streuintensität $I(q)$.

$$\alpha(r) = \Delta p^2 (C(r) - c_a^2) \quad (4.7)$$

Aus geometrischen Betrachtungen (siehe z. B. STOYAN et al. 1995) ergibt sich für ein System aus Poisson-Polyedern $\bar{\gamma}(r)$ zu:

$$\bar{\gamma}(r) = \bar{V} \exp \frac{-3r}{2\bar{b}}. \quad (4.8)$$

Darin ist \bar{b} ein Maß für den mittleren Durchmesser der Polyeder. Diese Größe legt zugleich das mittlere Volumen \bar{V} zu:

$$\bar{V} = \frac{16\bar{b}^3}{9\pi} \quad (4.9)$$

fest. Die Größe $\bar{\gamma}(r)$ wird in diesem Modell vollständig durch den mittleren Durchmesser \bar{b} der Teilchen bestimmt. Für $C(r)$ aus Gleichung (4.4) ergibt sich damit:

$$C(r) = c_a^2 + c_a (1 - c_a) \exp(-\beta r). \quad (4.10)$$

Weiterhin folgt mit Gleichung (4.2) und Gleichung (4.7) die folgende Kleinwinkel-Streuintensität für zweiphasige Systeme aus zufällig verteilten Poisson-Polyedern:

$$I(q) = \frac{8\pi \Delta p^2 c_a (1 - c_a) \beta}{(\beta^2 + q^2)^2} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{3}{2\bar{b}}. \quad (4.11)$$

Dieses Modell beschreibt die innere Grenzfläche¹ als im mathematischen Sinne glatt. Wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, lassen sich einige der experimentellen Streukurven mit diesem einfachen Modell relativ gut wiedergeben.

Das einfache Poisson-Polyeder-Modell liefert für die Dimension der Grenzfläche immer den Wert $d_f = 2$. Das kann aus der universalen Beziehung zwischen Grenzflächendimension d_f und Kleinwinkel-Streuintensität ermittelt werden (siehe z. B. TEIXEIRA 1988, SCHMIDT 1991).

$$I(q) \sim q^{-(6-d_f)} \quad (4.12)$$

In der Log-Log-Darstellung der Daten in Abbildung 4.6 ist zu sehen, dass dieser Zusammenhang für die experimentellen Daten aus der Kleinwinkel-Streuung an den Zementproben nicht besteht. Es ergeben sich stattdessen Werte für d_f zwischen 2 und 3. Das heisst, ein einfaches Poisson-Polyeder-Modell mit seiner glatten Grenzfläche zwischen den Phasen ist nützlich zur ersten Abschätzung von Parametern wie b_0 , muss aber ausgebaut werden, um das beobachtete Verhalten des Exponenten d_f zu erklären. Von (HERMANN 1991, HERMANN und OHSER 1992) wurde eine allgemeine Methode entwickelt, um ausgehend von einem geometrischen Modell durch Ähnlichkeitstransformationen ein fraktales Modell zu konstruieren. Dies soll am Beispiel der Poisson-Polyeder als geometrische Grundstrukturen vorgeführt werden. Dazu werden durch Größen- und Punktdichtenskalierung auseinander hervorgegangene Mengen vereinigt. Diese Mengen sind selbstähnlich, so dass für ihre Vereinigung unter bestimmten Bedingungen eine einstellbare fraktale Dimension d_f existiert.

¹Bei dem hier verwendeten Beispielsystem ist das die Grenzfläche zwischen Poren und C-S-H-Phase.

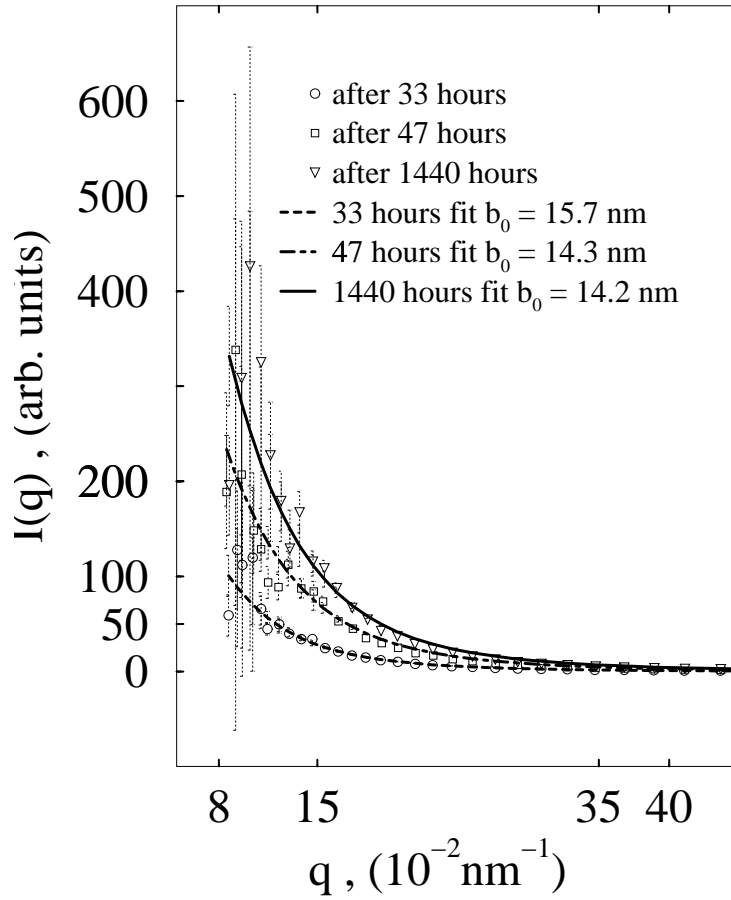


Abbildung 4.3: Experimentelle Neutronen-Kleinwinkel-Streudaten und Regressionsanalysen mit dem Poisson-Polyeder-Modell. Die Symbole mit Fehlerbalken repräsentieren die Messdaten und die Linien die angepassten Kurven.

Mit \mathcal{A}_u sei das u -te Poisson-Polyeder-Modell bezeichnet. Es wird durch die Skalierung der mittlere Breite \bar{b}_u mit dem Parameter ν und der Anzahl der Zellen mit dem Parameter μ , entsprechend Gleichung (4.13), gebildet.

$$\bar{b}_u = u^\nu \bar{b}_0 \quad \text{und} \quad \lambda_u = \lambda_0 u^{-\mu} \quad \text{mit} \quad u_0 \leq u \leq 1 \quad (4.13)$$

Werden alle kontinuierlich skalierten Teilmodelle zum Modell \mathcal{A} vereinigt,

$$\mathcal{A} = \bigcup_{u=u_0}^1 \mathcal{A}_u, \quad (4.14)$$

ergibt sich die Punktdichte λ des Modells \mathcal{A} zu:

$$\lambda_{\mathcal{A}} = \int_{u_0}^1 du \lambda_u. \quad (4.15)$$

Das mittlere Volumen für ein Teilchen aus der Menge der Vereinigung aller Teilchen nimmt den Wert $\bar{V}_{\mathcal{A}}$ an.

$$\bar{V}_{\mathcal{A}} = \int_{u_0}^1 du \frac{\lambda_u}{\lambda_{\mathcal{A}}} \bar{V}_u \quad (4.16)$$

Für die Abstandsverteilungsfunktion $\bar{\gamma}(\vec{r})$, mit $s(\vec{r}) = 1$ wenn \vec{r} in irgendeinem Teilchen der vereinigten Menge gefunden wird und sonst $s(\vec{r}) = 0$ ist, ergibt sich:

$$\bar{\gamma}_{\mathcal{A}} = \int_{u_0}^1 du \frac{\lambda_u}{\lambda_{\mathcal{A}}} \bar{\gamma}_u. \quad (4.17)$$

Dieses Modell erweist sich als fraktal für:

$$\lim u_0 \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad 2v + 1 \leq \mu \leq 3v + 1 \quad \text{mit} \quad d_f = \frac{\mu - 1}{v}. \quad (4.18)$$

Für Poisson-Polyeder als Grundbausteine, bei dem sowohl \bar{V}_u als auch $\bar{\gamma}_u$ nur von b_u abhängen, lässt sich das Integral in Gleichung (4.17) lösen. Mit

$$\bar{\gamma}_u = \bar{V}_u \exp \frac{-3r}{2\bar{b}_u} \quad \text{und} \quad \bar{V}_u = \frac{16\bar{b}_u^3}{9\pi} \quad (4.19)$$

ergibt sich unter Ausnutzung der Beziehung

$$\lambda_{\mathcal{A}} \bar{V}_{\mathcal{A}} = \log \left(\frac{1}{1 - c_a} \right) \quad \text{aus Gleichung (4.3)} \quad (4.20)$$

der Ausdruck

$$\lambda_{\mathcal{A}} \bar{\gamma}_{\mathcal{A}} = (3 - d_f) \log \left(\frac{1}{1 - c_a} \right) \left(\frac{3r}{2\bar{b}_0} \right)^{3-d_f} \Gamma \left[d_f - 3, \frac{3r}{2\bar{b}_0} \right]. \quad (4.21)$$

Mit der Korrelationsfunktion $\alpha(r)$ aus Gleichung (4.7) lassen sich numerische Kleinwinkel-Streuintensitäten für verschiedene d_f errechnen. Damit ist der Einfluss der fraktalen Dimension der Grenzfläche für ein exaktes Oberflächenfraktal untersuchbar.

In Abbildung 4.4 ist zu sehen, dass für ein Modell mit glatter Grenzfläche der Verlauf der Streukurve von der des einfachen Poisson-Polyeder-Modells verschieden ist. Dieser auf den ersten Blick überraschende Effekt wird aber sogleich verständlich, wenn die Eigenschaften beider Modelle verglichen werden. Der Grenzfall $d_f = 2$ für das kontinuierlich skalierte Modell sagt etwas über das Verhältnis von Größenskalierung und die Skalierung der Anzahl-dichte aus. Beide halten sich im Fall $d_f = 2$ so die Waage, dass eine glatte Grenzfläche bei der Vereinigung aller Teilchen entsteht. Die jeweiligen Kurven wurden aber mit dem gleichen Wert von b_0 berechnet. Im Falle des einfachen Polyeder-Modells ist das der mittlere Durchmesser aller Teilchen. Im kontinuierlich skalierten Modell ist es der mittlere Durchmesser der Polyeder aus der Menge der größten Teilchen. Interessant ist, dass dieser Unterschied in den verschiedenen Kurvenformen nach der Skalierung der Intensität erkennbar bleibt. Diese Modelle sind so anhand ihrer Streukurven unterscheidbar.

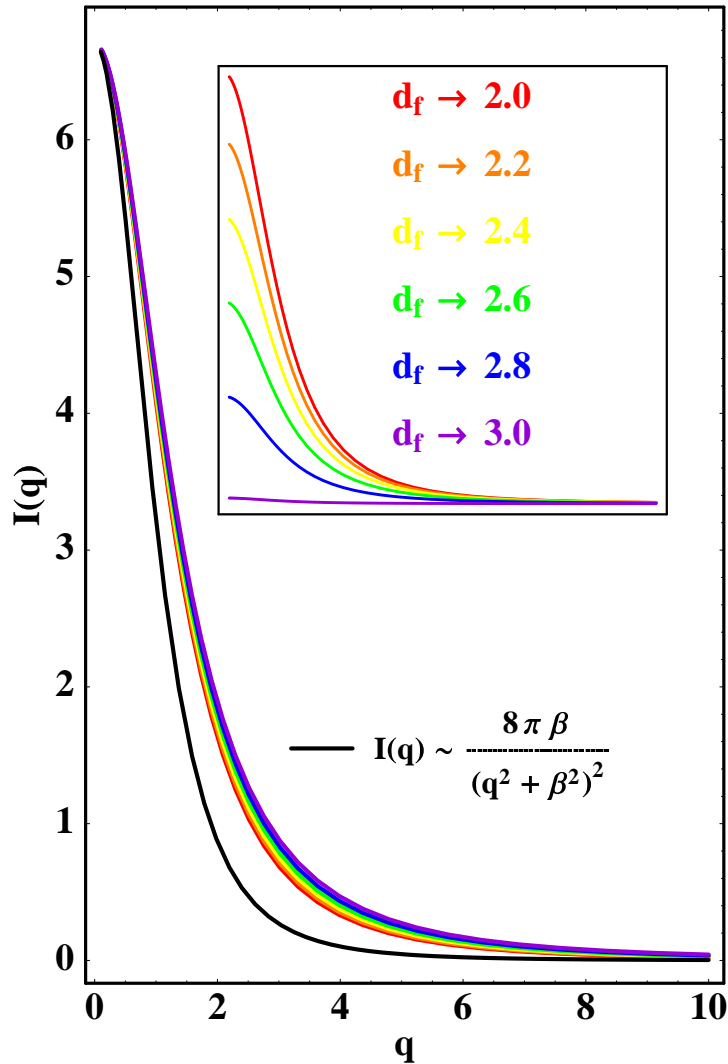


Abbildung 4.4: Der Einfluss der fraktalen Dimension eines aus Poisson-Polyedern erzeugten, zufälligen Oberflächenfraktals auf die Kleinwinkel-Streukurve. Die Intensitäten wurden dabei mit dem Wert $I(0)$ des nichtfraktalen Poisson-Modells skaliert. Die eingefügte Abbildung zeigt die Streukurven der fraktalen Modelle ohne diese Skalierung.

In der Log-Log-Darstellung der Streukurven in Abbildung 4.5 wird das lineare Verhalten für einen gewissen q -Bereich untersucht. Um eine fraktale Dimension über den Anstieg dieser Log-Log Kurven in experimentell gewonnenen Daten mit einer sinnvollen Genauigkeit bestimmen zu können, bedarf es sehr genauer Experimente über einen möglichst großen q -Bereich. Wird dagegen ein exaktes Modell verwendet, stehen für die Datenanpassung auch die experimentellen Werte zur Verfügung, die nicht auf einer Geraden liegen. Das können je nach Größe der anderen Parameter b_0 und c_a durchaus fast alle Werte sein. Der Zwang, ein

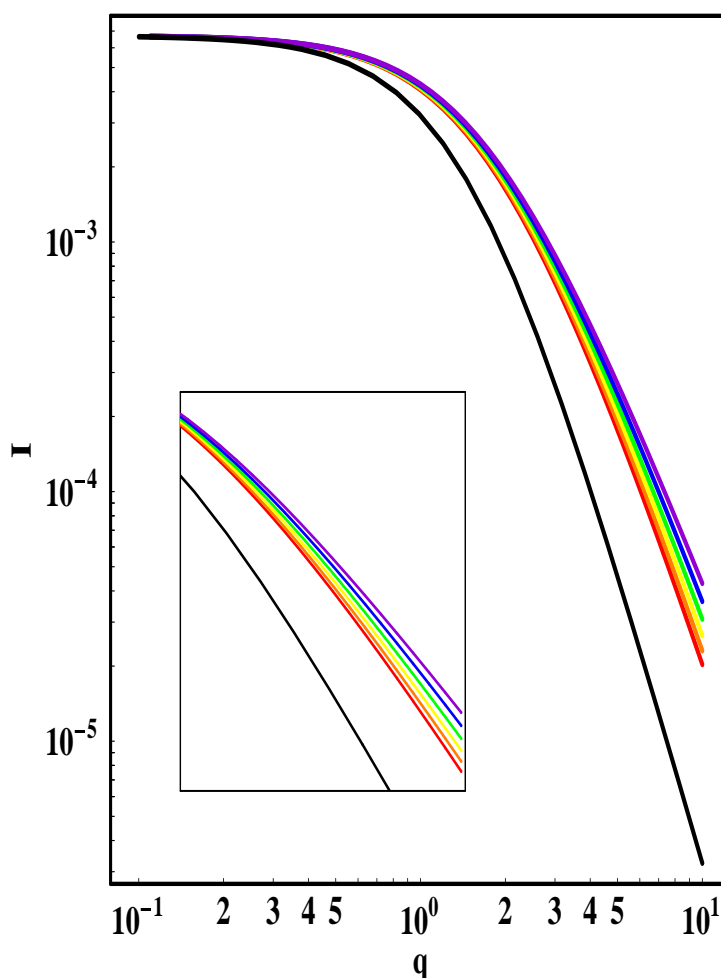


Abbildung 4.5: Der Einfluss der fraktalen Dimension eines aus Poisson-Polyedern erzeugten, zufälligen Fraktals auf die Kleinwinkel-Streukurve in Log-Log-Darstellung. Die Intensitäten wurden dabei mit dem Wert $I(0)$ des nichtfraktalen Poisson-Modells skaliert. Eingefügt wurde eine Abbildung die den Übergang der $\text{Log}(I(\text{Log}(q)))$ -Darstellung der Streukurven zum linearen Bereich zeigt.

lineares Stück in der Log-Log-Darstellung der Streukurve durch Weglassen einiger Punkte zu definieren, erhöht nicht gerade die Aussagekraft der allgemein verwendeten Kurvenanpassungen zur Bestimmung der fraktalen Dimension. Das exakte fraktale Modell ist darauf nicht angewiesen, so dass mehr Vertrauen in die errechneten fraktalen Dimensionen gesetzt werden kann. Erkauft ist das allerdings mit einem relativ hohen numerischen Aufwand. Da der Ausdruck für die Streuintensität nicht analytisch gegeben ist, sind nichtlineare Regressionsanalysen entsprechen kompliziert, aber nicht unmöglich.

Die Abbildung 4.6 zeigt, dass das fraktale Modell die experimentellen Daten besser erklären kann, als das einfache Poisson-Polyeder-Modell. Als Ergebnis (der Analyse von Daten aus HAEUSSLER, HEMPEL und BAUMBACH 1997) ergeben sich Aussagen z. B. über das

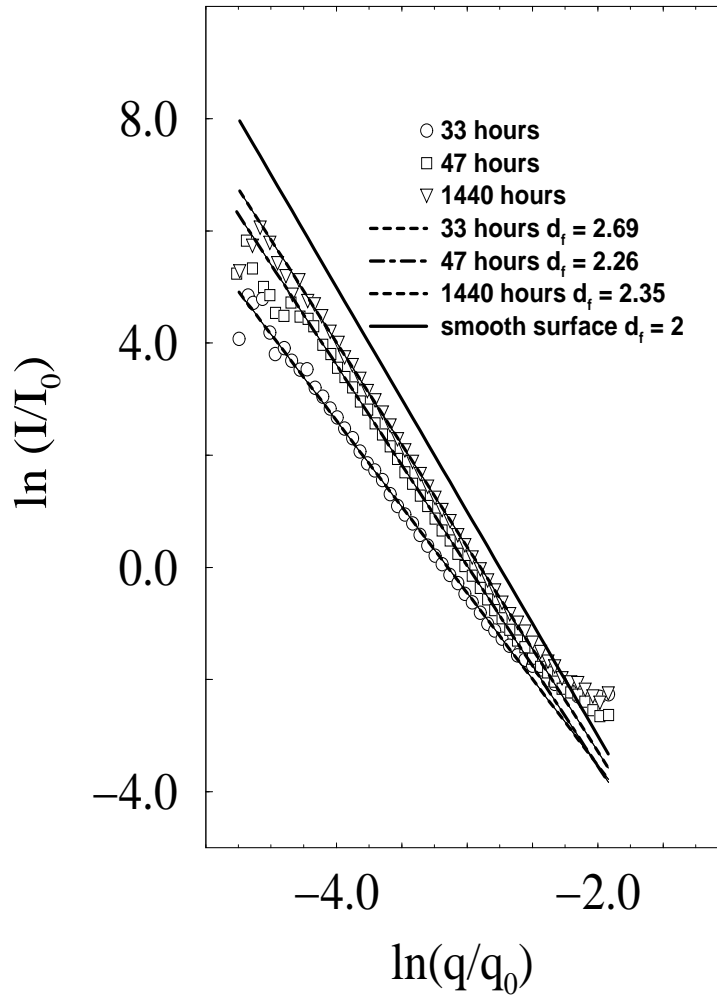


Abbildung 4.6: Die Log-Log-Darstellung einiger Kleinwinkel-Streudaten an einer hydratisierten Zementpaste nach verschiedenen Auslagerzeiten des Materials. Für drei Zeiten sind die ermittelten fraktalen Dimensionen und die angepassten Kurvenverläufe mit eingetragen. Die Symbole repräsentieren die experimentellen Daten. Der Unterschied zur glatten Grenzfläche (smooth surface $d_f = 2$) ist deutlich zu erkennen. I_0 in üblichen Einheiten und $q_0 = 10 \text{ nm}^{-1}$.

Langzeitverhalten der fraktalen Dimension (Abbildung 4.7) bzw. der mittleren Ausdehnung der Poren (Abbildung 4.8). Die zeitliche Entwicklung der fraktalen Dimension zeigt dabei zwei Arten der Veränderung. Auf einer kurzen Zeitskala von einigen Tagen fällt die fraktale Dimension der Grenzfläche stark ab. Nach einer großen Zeitspanne von Monaten wächst dieses d_f aber wieder an. Das könnte ein Hinweis auf zwei verschiedene Prozesse bei der Strukturentwicklung sein. Weitere Untersuchungen wären dazu allerdings notwendig. Für die mittlere Breite \bar{b}_0 , welche die obere Grenze der Porengrößen im Beobachtungsfenster darstellt, wird ein Wert von $15 \pm 5 \text{ nm}$ (siehe Abbildung 4.8) bestimmt. Da es ein mittlerer Parameter ist, sind Fluktationen natürlich und werden erwartet. Die Ergebnisse zeigen aber

trotzdem, dass die Größe der Mikroporen während der langen Zeit in der der Hydratationsprozess die Zementstruktur verändert, in etwa konstant bleibt.

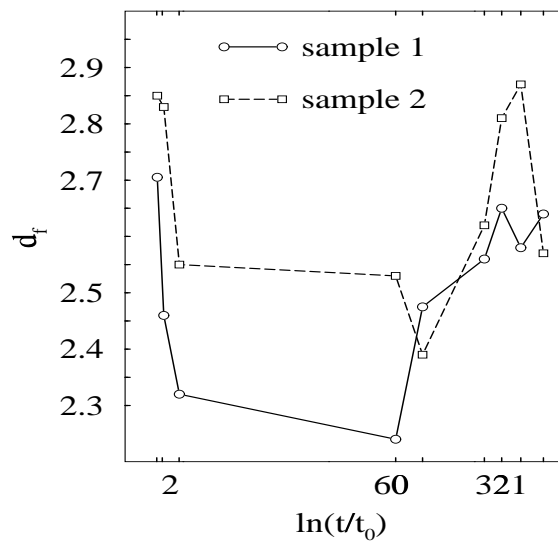


Abbildung 4.7: Für zwei verschiedene Proben wurde hier die fraktale Dimension der Grenzfläche d_f über einen sehr langen Beobachtungszeitraum aus den experimentellen Werten bestimmt.

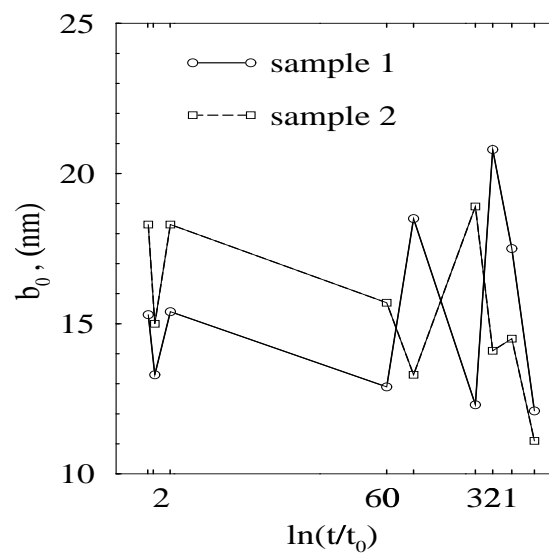


Abbildung 4.8: Für dieselben zwei Proben wie in Abbildung 4.7 wurde die mittlere Breite der größten Strukturelemente bestimmt.

4.4. Volumen und Oberflächenfraktale

Bei der Anwendung des Modells aus Abschnitt 4.3 auf einige der Messreihen kommt es zu Problemen. Der Anstieg im linearen Teil der Log-Log-Darstellung der Streukurve verlässt den für Oberflächenfraktale gültigen Bereich. Damit ist es nicht mehr möglich, das vorgestellte exakte Oberflächenfraktal-Modell anzuwenden.² Es liefert nicht den Spielraum, um die beobachteten Daten beschreiben zu können. Üblicherweise wird eine einfache Erklärung für Kurvenverläufe dieser Art benutzt. Wenn die untersuchte Struktur Volumenfraktalität besitzt, dann wird die Streukurve ein universelles asymptotisches Verhalten der Form:

$$I(q) \sim q^{-d_m} \quad (4.22)$$

aufweisen. Ergeben sich für einen Exponenten d in $I(q) \sim q^{-d}$ Werte zwischen $d = 0$ und $d = 3$, so wird von Volumenfraktalität gesprochen. Für Werte von d zwischen 3 und 4 kann ein Oberflächenfraktal als Erzeuger der Streukurven in Frage kommen. Die glatten Strukturen ordnen sich dort mit dem bekannten q^{-4} Verhalten ein. Diese einfachen und oft verwendeten Konzepte werfen aber in unserem Fall eine ganze Reihe von Fragen auf. In einigen der analysierten Proben entwickelt sich der Exponent d mit der Zeit über den ganzen Bereich von $d = 0$ bis $d = 4$. Es gibt keine physikalisch plausiblen Gründe, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt eine sprunghafte Veränderung der inneren Struktur von einem reinen Volumenfraktal zu einem Oberflächenfraktal stattfindet. Diese offenbare Unzulänglichkeit in der Trennung der Fraktalarten muss durch eine Kopplung beider beseitigt werden. Einen Ansatz für diese Kopplung wird in (WONG und CAO 1992) vorgestellt. Die Grundidee ist, dass Teilchen, welche durch eine fraktale Oberfläche begrenzt werden auch im Volumen eine fraktale Struktur besitzen können. Ausgehend von den bekannten geometrischen Korrelationsfunktionen $g(r)$ für ein Oberflächen- ($g_s(r)$) bzw. Volumenfraktal ($g_m(r)$) mit

$$g_s(r) \sim 1 - C r^{(3-d_s)} + \dots \quad \text{und} \quad g_m(r) \sim r^{(d_m-3)}, \quad (4.23)$$

ergibt sich die Streuintensität als Fouriertransformierte dieser Funktionen zu:

$$I_m(q) \sim -4\pi \Gamma(d_m - 1) \cos \frac{\pi d_m}{2} q^{-d_m} \quad \text{und} \quad (4.24)$$

$$I_s(q) \sim -4\pi C \Gamma(5 - d_s) \cos \frac{\pi d_s}{2} q^{-(6-d_s)}. \quad (4.25)$$

Im Fall der Korrelationsfunktion des Volumenfraktals gelten diese Näherungen nur für $r > 0$. Die Entwicklung der Korrelationsfunktion für das Oberflächenfraktal ist dagegen nur für kleine r gültig. Dass diese genäherten Korrelationsfunktionen $g(r)$ für Oberflächen- und Volumenfraktale kein physikalisch richtiges asymptotisches Verhalten aufweisen, spielt für die Ableitung einer Kleinwinkel-Streuintensität keine wesentliche Rolle. SANS-Experimente liefern im Allgemeinen Aussagen über räumliche Bereiche zwischen 1- und 1000 nm. Diese beschränkte Abbildung der Wirklichkeit „übersieht“ die Singularität der Korrelationsfunktion $g_m(r)$ bei $r \rightarrow 0$ ebenso wie das negative Vorzeichen der Korrelationsfunktion $g_s(r)$ für

²Das asymptotische Verhalten des exakten Modells ist ebenfalls $q^{-(6-d_f)}$.

$r > C^{\frac{1}{d_s-3}}$. Es ist daher trotz dieser Unzulänglichkeiten sinnvoll, die Streuintensität für ein gekoppeltes Fraktal mit diesen Ansätzen herzuleiten. Bezeichnet L ein Maß für die mittlere ungestörte Größe des Volumenfraktals, kann der Ausdruck für die Streuintensität I_{ms} des gekoppelten Fraktals in die Form:

$$I_{ms}(r) \sim q^{-d_m} \left(1 + \bar{C}(qL)^{-(3-d_s)} \right) \quad (4.26)$$

gebracht werden. Dieser Ansatz wurde in (WONG und CAO 1992) an numerisch erzeugten Fraktalen erfolgreich getestet. Es ist aber nicht selbstverständlich, dieses Modell mit all seinen Näherungen an experimentellen Daten zu verifizieren. Der Umstand, dass bei der analytischen nichtlinearen Regressionsanalyse die Daten und ihre Qualität nicht nur Parameterschätzer sondern auch Vertrauensintervalle liefern, ist bei der Beurteilung dieser Frage sehr wertvoll. Diese Untersuchung wurde an den SANS-Langzeitbeobachtungen der Zementproben durchgeführt. Es zeigt sich, dass zur Analyse der Langzeit-Messreihen die Daten zu schlecht sind, um das WONG und CAO (1992) Modell erfolgreich anzuwenden. Die Fehler für die d_m und d_s Schätzer sind so groß, dass die Werte für die Schätzer selbst keine sinnvolle Interpretation mehr zulassen. Eine Ursache dafür ist in dem relativ kleinen q -Bereich der Messdaten aus Dubna zu suchen. Andere Schwierigkeiten liegen aber in dem Modell selbst begründet. So wirkt sich die modellbedingte starke Korrelation der Parameter d_s , d_m und L ebenfalls ungünstig auf Stabilität und Konvergenz der Regressionsanalyse aus. Im Falle einer Probenserie, die am HAHN-MEITNER Institut in Berlin gemessen wurde, gelang die Anpassung dieses gekoppelten Fraktalmodells von WONG und CAO (1992) an experimentelle Daten dennoch. Der q -Bereich dieser Messreihen ist um fast eine Zehnerpotenz größer als bei den Daten aus Dubna. Noch wichtiger ist, dass die Fehler geringer sind. Durch eine weitere Reduzierung der freien Parameter des Modells konnte das Problem der starken Parameterkorrelation unter Kontrolle gebracht werden. Das Zusammenspiel all dieser Einflüsse erlaubt es, in den meisten Fällen aussagekräftige Parameterschätzer zu erhalten. Die Fehler bleiben dabei im Allgemeinen so klein, dass eine glaubhafte Interpretation möglich wird. Die Log-Log-Darstellung in Abbildung 4.9 zeigt das Ergebnis für zwei ausgewählte Datensätze. Es ist zu sehen, dass die visuell kaum zu erkennenden Unterschiede in den Kurvenverläufen sich dennoch signifikant in den Parameterschätzern widerspiegeln. Das zeigt sich besonders für die mit *data1* und *data2* gekennzeichneten Datensätze in Abbildung 4.9.

In Abbildung 4.10 sind die Werte für d_s und d_m , die für die unterschiedlichen Proben bestimmt wurden, eingezeichnet. Die Bezeichnung der x-Achsen mit z. B. H_{03}^4 bzw. H_0^4 beziehen sich auf die speziellen Zusammensetzungen der Proben und dienen hier lediglich der Unterscheidung zwischen ihnen. Die in der Abbildung 4.9 verwendeten Bezeichnungen *data1* und *data2* entsprechen den Zusammensetzungen H_{03}^4 und H_0^4 in Abbildung 4.10.

Das Modell von (WONG und CAO 1992) ist analytisch und damit sehr gut für die Verwendung in einer nichtlinearen Regression geeignet. Da seine Parameter L , die Ausdehnung des ungestörten Volumenfraktals und d_s , die fraktale Dimension des diesen Bereich umschließenden Oberflächenfraktals besonders stark korreliert sind, kann es nicht allein zur Analyse von SANS-Daten herangezogen werden. Deshalb wurden für die Voruntersuchungen an den Zementproben sowohl ein nichtfraktales Modell zufälliger Polyeder, als auch ein exaktes Oberflächenfraktal verwendet, um SANS-Daten anzupassen. In beiden Modellen gibt

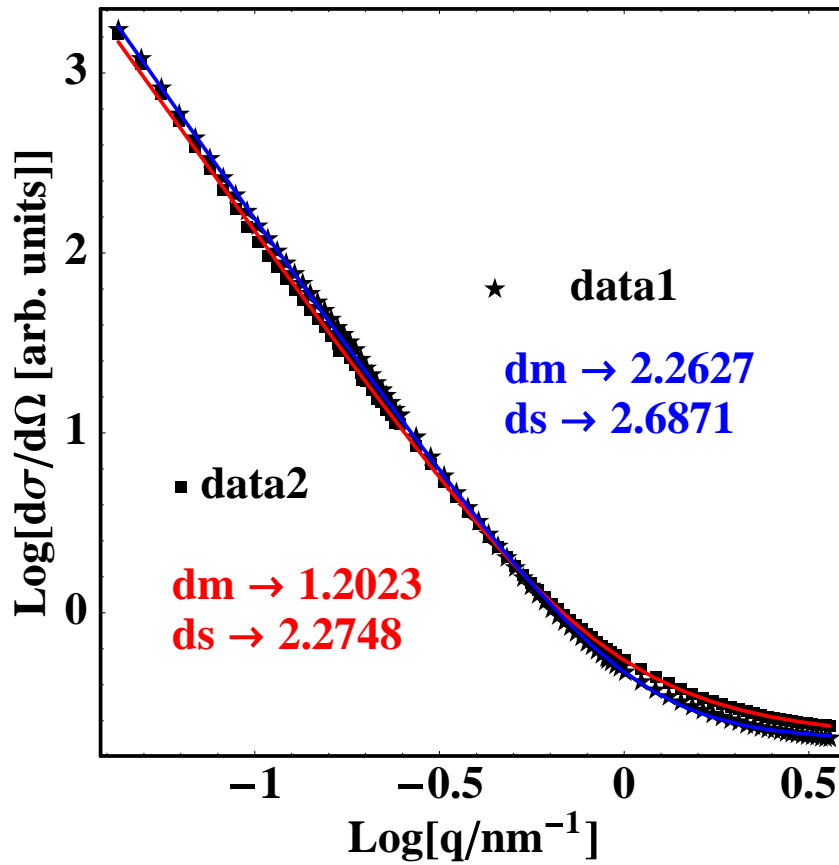


Abbildung 4.9: SANS-Experimente und die Ergebnisse einer nichtlinearen Regressionsanalyse mit dem WONG-Modell für zwei ausgewählte Datensätze.

es einen Parameter für eine charakteristische Ausdehnung. Im Fall des zufälligen Polyedermodells die mittlere Breite der Polyeder \bar{b} und für exakte Oberflächenfraktale die mittlere Ausdehnung der größten Polyeder. Die Ergebnisse der Regressionsanalysen mit diesen Modellen werden verwendet, um Startparameter für das gekoppelte Modell zu erhalten. Soll die Entwicklung der Parameter d_s und d_m für verschiedene Proben miteinander verglichen werden, so muss der Parameter L im Modell von WONG und CAO (1992) festgehalten werden. Da die SANS-Experimente ein unteres Auflösungsvermögen von etwa 1 nm haben, macht es keinen Sinn, von Bereichen ungestörter Volumenfraktalität zu sprechen, die wesentlich kleiner als 1 nm sind. Aus diesem Grund wurde L in der Größenordnung von 1 – 10 nm gesucht. Ein Minimum in der Hyperfläche der Summe der Abstandsquadrate wurde für alle Daten in der Umgebung von $L \approx 1.3$ nm gefunden. Da die starke Korrelation von d_s und L eine unabhängige Bestimmung dieser beiden Parameter verhindert, wurde L in allen folgenden Analysen bei $L = 1.3$ nm festgehalten. Für alle Datensätze bis auf D_{03}^6 lassen sich so gute Parameterschätzer finden. Nur bei den am HMI gemessenen Streudaten bleiben dabei die Vertrauensintervalle so klein, dass die erhaltenen numerischen Werte für d_s und d_m als statistisch abgesichert angesehen werden können. Dabei wurden alle Werte wieder für eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % bestimmt. Dieses Beispiel zeigt nochmals, wie wichtig

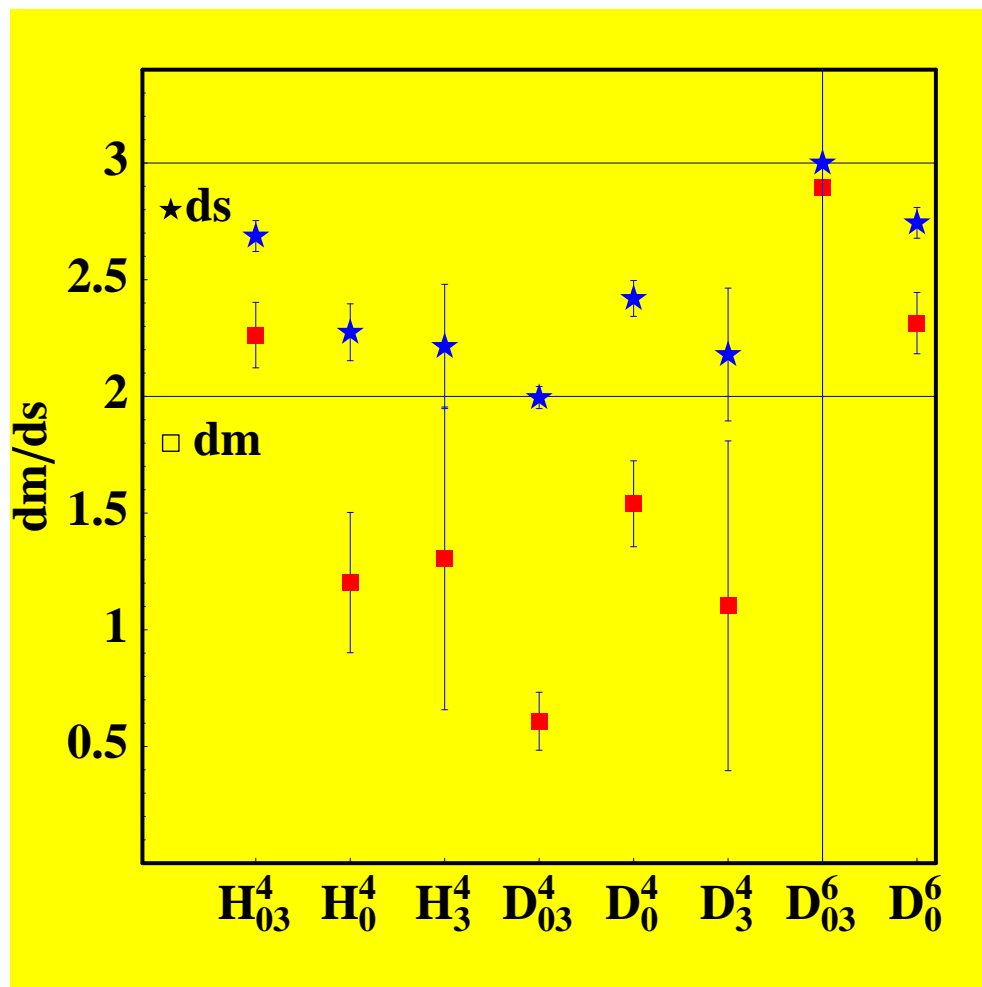


Abbildung 4.10: SANS-Daten und die Ergebnisse einer nichtlinearen Regressionsanalyse mit dem WONG-Modell für verschiedene Zusammensetzungen der Probe.

die genaue Analyse der Vertrauensintervalle in jedem Fall ist.

Es ist damit gezeigt worden, dass die Unterscheidung in Oberflächen- und Volumenfraktalität im Rahmen des Modells von WONG und CAO (1992) bei experimentellen Daten mit guten Vertrauensintervallen möglich ist. Das eröffnet die Möglichkeit, gezielte Untersuchungen an Systemen dieser Art vorzunehmen. Die unterschiedliche Anwendbarkeit auf verschiedene Datensätze macht deutlich, dass dafür Experimente mit einem möglichst großen q -Bereich und guter Statistik nötig sind. Für einen gegebenen q -Bereich konnte durch Computersimulationen bestimmt werden, wie groß die Fehler der einzelnen q -Werte maximal werden dürfen, damit eine Analyse mit dem WONG und CAO (1992) Modell brauchbare Parameterschätzer liefern kann.

4.5. Zusammenfassung

Fraktale Modelle in der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung werden seit Einführung des Begriffes FRAKTAL durch (MANDELBROT 1972) benutzt, um experimentelles Datenmaterial zu erklären (siehe auch BALE und SCHMIDT 1984, ZÄHLE 1984a, ZÄHLE 1984b, HORNBOGEN 1989, MARTIN und HURD 1987, SCHMIDT 1989). Für reale Systeme ist dabei vor allem die im mathematischen Modell vorausgesetzte unendliche Skalierbarkeit zu kleinen und großen Abständen nur näherungsweise zu erfüllen. Wenn mit der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung einen Größenbereich von 1 – 1000 nm überstrichen wird, kann von Skalenverhalten und Selbstähnlichkeit innerhalb dieser 3 Größenordnungen gesprochen werden. Es ist deshalb nicht a priori klar, dass durch Computerexperimente bestätigte Modellvorstellungen von Fraktalen, wie die Kopplung eines Oberflächen- und eines Volumenfraktals nach WONG und CAO (1992) an experimentellen Daten nachvollzogen werden können. An speziell ausgewählten SANS-Experimenten für Zementproben ist gezeigt worden, dass dies möglich ist. Dabei kann dieses Modell aber nicht ohne Voruntersuchungen durch andere Modelle zur Datenanalyse verwendet werden. Eine kritische Betrachtung der statistischen Aussagen der Regressionsanalyse ist unbedingt notwendig, um die erhaltenen Ergebnisse abzusichern. In diesem Rahmen können Minimalanforderungen an die statistischen Qualitäten der Messdaten formuliert werden. Wenn der dem Messgerät zugängliche q -Bereich vorgegeben ist, lässt sich mittels Computerexperimenten zeigen wie klein der relative Fehler der Streuintensitäten mindestens werden muss, damit eine Bestimmung der fraktalen Dimensionen d_f und d_m im Rahmen des Modells von WONG und CAO (1992) sinnvoll wird. Da die Möglichkeit besteht, die statistischen Fehler über die Messzeit zu beeinflussen, können diese Ergebnisse in die Planung weiterer Experimente mit einbezogen werden.

Teil III.

Anhang

A. Grundlagen der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung

Small Angle Scattering Instrument (SANS)

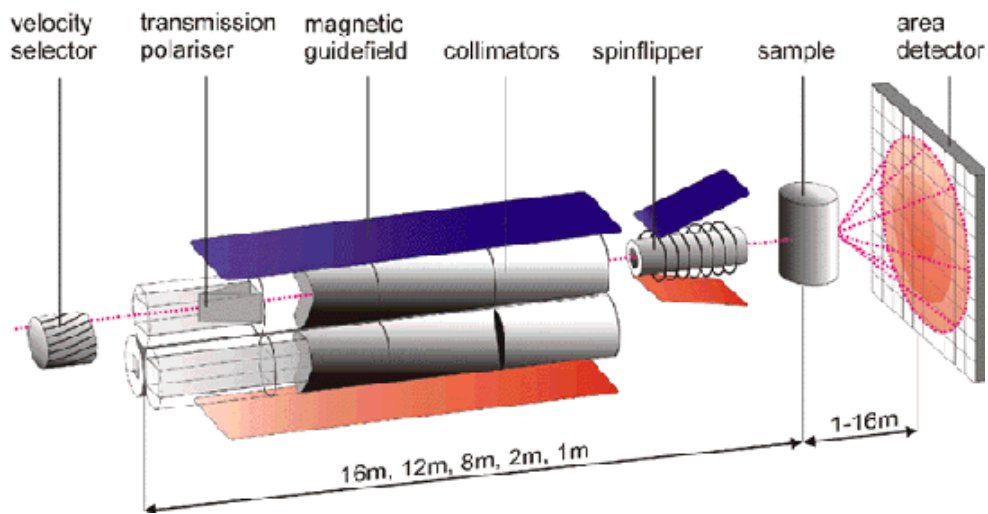


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Neutronen-Kleinwinkel-Anlage V4 am Hahn-Meitner-Institut in Berlin (WIEDENMANN 2001).

Die exakte quantenmechanische Beschreibung des Streuprozesses liefert als Lösung für die Streuamplitude F_{s_0} in erster Bornscher Näherung (siehe z. B. HOVE 1954, SQUIRES 1978, SAKURAI 1985, LOVESEY 1986):

$$F_{s_0} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d^3r' \exp(-i\mathbf{s}\mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \Psi_{s_0}(\mathbf{r}') . \quad (\text{A.1})$$

Darin sind \mathbf{s}_0 und \mathbf{s} die Impulse der einfallenden bzw. gestreuten Welle. $V(\mathbf{r}')$ ist das Wechselwirkungspotential am Ort \mathbf{r}' und $\Psi_{s_0}(\mathbf{r}')$ die asymptotische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Im Verlauf der aufwendigen Rechnungen zeigt sich, dass für die Neutronen-Kleinwinkel-Streuung die klassischen Näherungen so gut sind, dass sich Streuamplituden und Wirkungsquerschnitte anschaulich ableiten lassen (siehe u. a. POROD 1982, FEIGIN und SVERGUN 1987). Eine makroskopische Probe besteht aus vielen Streuzentren, an denen der in Abbildung A.2 dargestellte elementare, klassische Streuprozess abläuft. Kohärente Einzelstreuprozesse liefern Streuamplituden, die addiert werden müssen. Die Gesamtintensität ergibt sich dann als Quadrat dieser Summe. Die Amplituden der gestreuten Wellen werden durch eine Wellenfunktion proportional zu $e^{(i\phi)}$ beschrieben. Die Phase ϕ

ist dabei von Sekundärwelle zu Sekundärwelle verschieden und vom Laufzeitunterschied zwischen Streuzentrum und Beobachtungspunkt abhängig. In Abbildung A.2 wird deutlich, dass sich die Phase ϕ zu $-(\frac{2\pi}{\lambda}) \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s}_0 - \mathbf{s})$ ergibt. Mit Θ als dem halben Streuwinkel und der

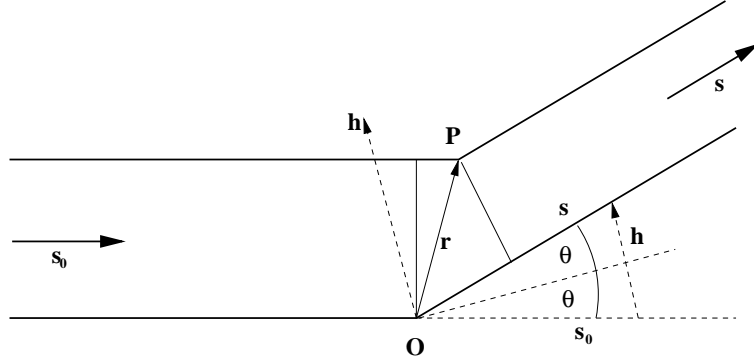


Abbildung A.2: Schematische Darstellung des Kleinwinkel-Streuprozesses.

Abkürzung $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta$ vereinfacht sich die Aufgabe darin, alle Terme der Form $e^{-i\mathbf{h}\mathbf{r}}$ aufzusummieren. Bei der großen Anzahl von Teilchen in einer Probe $N \sim 10^{23}$ ist es sinnvoll, mit der Teilchendichte $\rho(\mathbf{r})$ weiter zu arbeiten und die Summationen durch Integrationen zu ersetzen. Wenn mit $\rho(\mathbf{r})$ die Anzahl der Streuer in einem Volumenelement dV bezeichnet wird, ergibt sich für die Streuamplitude $F(\mathbf{h})$ nach diesem Übergang:

$$F(\mathbf{h}) = \iiint dV \rho(\mathbf{r}) \exp(-i \mathbf{h} \mathbf{r}) . \quad (\text{A.2})$$

Daraus folgt für die Intensität:

$$I(\mathbf{h}) = \iiint \iiint dV_1 dV_2 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \exp(-i \mathbf{h} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)) . \quad (\text{A.3})$$

Mit $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ kann über alle Paare mit gleichem relativen Abstand \mathbf{r} integriert werden und es ergibt sich die Autokorrelationsfunktion

$$\tilde{\rho}^2(\mathbf{r}) := \iiint dV_1 \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) . \quad (\text{A.4})$$

Mit Kleinwinkel-Streuexperimenten werden Strukturen mit begrenzter räumlicher Ausdehnung untersucht. Das bedeutet, die Auto-Korrelationsfunktion $\tilde{\rho}^2(\mathbf{r})$ wird für große lokale Abstände gegen einen begrenzten, konstanten Wert $V \hat{\rho}^2$ streben. Es werden sich also nur Gebiete abbilden lassen, deren Kontrast sich vom globalen Mittelwert unterscheidet. Es ist daher zweckmäßig, mit Hilfe der Teilchendichte-Schwankung $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \hat{\rho}$ eine neue Korrelationsfunktion $\alpha(r)$ einzuführen.

$$\alpha(r) = \frac{1}{4\pi V} \int_{\Omega} \int_V dV_{\mathbf{r}_1} d\Omega \Delta\rho(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1) \Delta\rho(\mathbf{r}_1) \quad (\text{A.5})$$

Gleichzeitig wird dabei die Isotropie des Raumes der Vektoren $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ verwendet, um zu zeigen, dass $\alpha(r)$ nur vom Betrag des Abstandes r abhängt. Mit dieser neuen Korrelationsfunktion ergibt sich die Streuintensität zu:

$$I(h) = \frac{4\pi}{h} \int_0^{\infty} dr r \alpha(r) \sin h r . \quad (\text{A.6})$$

Sie ist damit die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion $\alpha(r)$. Mit der entsprechenden Umkehrtransformation gilt:

$$\alpha(r) = \frac{1}{2\pi^2 r} \int_0^\infty dh h I(h) \sin hr . \quad (\text{A.7})$$

In vielen Monografien über Kleinwinkel-Streuung (siehe z. B. POROD 1982, FEIGIN und SVERGUN 1987, HERMANN 1991) finden sich darüber hinaus Ableitungen sogenannter invarianter Größen.

$$l_c = \frac{1}{2\pi \rho^2 V} \int_0^\infty dh h I(h) \quad (\text{A.8})$$

$$V_c = \frac{1}{2\pi^2 \rho^2} \int_0^\infty dh h^2 I(h) \quad (\text{A.9})$$

$$A_c = \frac{1}{\pi \alpha(0)} \int_0^\infty dh I(h) \quad (\text{A.10})$$

Diese geometrisch anschaulichen Parameter haben die Dimension einer Länge (l_c), einer Fläche (A_c) und eines Volumens (V_c). Praktisch lassen sich diese Integrale nur näherungsweise als Summe über ein q -Intervall ausführen. Müssen verschiedene Messungen miteinander verglichen oder die Absolutwerte bestimmt werden, ist zu beachten, dass die Art der Summation bei endlichen, nicht äquidistanten Intervallen einen starken Einfluss auf das Ergebnis haben kann. Nachdem alle experimentellen Ergebnisse auf das gleiche q -Intervall abgebildet und dieselbe Anzahl und Lage der q -Stützstellen in allen Datensätzen gewählt wurden, kann folgende Darstellung des invarianten Integrals für $V_c 2\pi^2 \rho^2$ aus Gleichung (A.9) verwendet werden:

$$\int_0^\infty dh h^2 I(h) \sim \sum_{i=1}^{N-1} (h_{i+1} - h_i) \left(\frac{h_{i+1} + h_i}{2} \right)^2 \left(\frac{I(h_{i+1}) + I(h_i)}{2} - I_\infty \right) \quad (\text{A.11})$$

Darin ist I_∞ eine Abkürzung für den inkohärenten Streuanteil und andere Untergrundeinflüsse. Dieser Wert muss bei der Regressionsanalyse mit berücksichtigt und für jede Messreihe einzeln bestimmt werden.

A.1. Streuexperimente mit thermischen Neutronen

Einem Neutron mit der Masse $m_n = 1,674 \times 10^{-27}$ kg und einer Geschwindigkeit v lässt sich eine Wellenlänge $\lambda = h/mv$ nach DE BROGLIE zuordnen. Darin ist $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s die PLANCK-Konstante. Die maximale Intensität eines thermischen Neutronen-Spektrums in dem die mittlere quadratische Geschwindigkeit $\langle v^2 \rangle$ durch

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3 k_B T}{2} \quad (\text{A.12})$$

gegeben ist, wird bei einer Wellenlänge

$$\lambda_{max} = \sqrt{\frac{h^2}{3 m_n k_B T}} \quad \text{erreicht.} \quad (\text{A.13})$$

Hier ist $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die BOLTZMAN-Konstante und T die absolute Temperatur, gemessen in Kelvin. Ist diese Temperatur gleich der Raumtemperatur $T \sim 300 \text{ K}$, so liegt das spektrale Maximum bei $\lambda_{max} = 0,128 \text{ nm}$. Bei den am HMI verwendeten Neutronen mit einer Wellenlänge von $0,6 \text{ nm}$ beträgt diese Temperatur etwa $13,6 \text{ K}$. Alle Neutronen mit diesen niedrigen Energien werden im Allgemeinen als thermische Neutronen bezeichnet. Das besondere an ihnen ist ihre Wellenlänge von der Größenordnung einiger Nanometer. Die interatomaren Abstände in Festkörpern und Flüssigkeiten bewegen sich in der selben Dimension. Deshalb sind diese Neutronen als Untersuchungs sonden so gut geeignet. In welchem Winkelbereich werden die Streusignale bei diesen Wellenlängen und für Strukturen von der Größe zwischen 1 nm und 100 nm auftreten? Die konstruktiven Signale kommen aus einem Winkelbereich von $\varphi < \lambda / (2\pi L)$. Bei einer angenommenen Wellenlänge von 1 nm sind das Winkel kleiner 10° . Das bedeutet Kleinwinkel-Streuung. Für diese Konstellation ist es nicht nötig, die komplizierten Einzelheiten der Neutron-Kern-Wechselwirkung exakt zu betrachten. Aus der Tatsache, dass die Ausdehnung des Kerns sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge des thermischen Neutrons ist folgt, dass die Streulänge b_n isotrop und unabhängig vom Streuwinkel ist (FEIGIN und SVERGUN 1987). Abbildung A.3 zeigt diese Kernstreulängen in Abhängigkeit von der Kernladungszahl.

A.2. Streuexperimente mit polarisierten Neutronenstrahlen

Das Neutron als ungeladenes Fermion trägt einen Spin $\frac{1}{2}\hbar$. Neben einem magnetischen Moment führt das zu einem unterschiedlichen Streuverhalten der verschiedenen Spinzustände. Angenommen, der das Neutron streuende Atomkern habe den Spin I , so gibt es zwei mögliche Eigenzustände zum Gesamtspin nach der Streuung. Den Zustand $I + \frac{1}{2}$ mit der relativen Wahrscheinlichkeit

$$p_+ = \frac{(I + 1)}{(2I + 1)} \quad (\text{A.14})$$

und den Zustand $I - \frac{1}{2}$ mit der relativen Wahrscheinlichkeit

$$p_- = \frac{I}{(2I + 1)}. \quad (\text{A.15})$$

Diese beiden Zustände haben verschiedene Streulängen b_+ und b_- . Das lässt sich vielfältig ausnutzen. Mit dem totalen Wirkungsquerschnitt von:

$$\sigma_{tot} = 4\pi \left(p_+ b_+^2 + p_- b_-^2 \right)$$

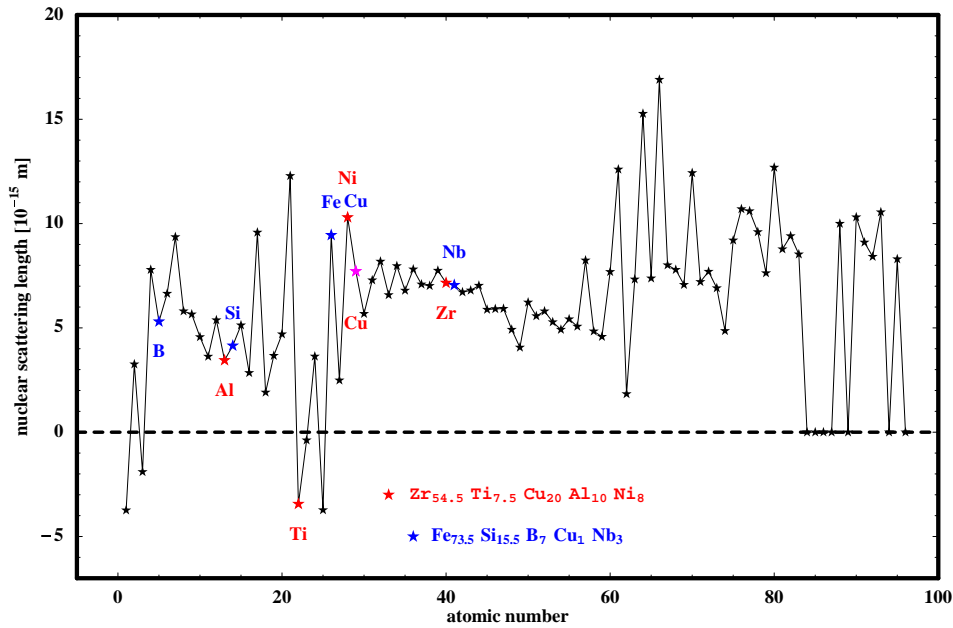


Abbildung A.3: Die Kernstreu­längen (nuclear scattering length) der Elemente in ihrer natürlichen Zusammensetzung. Die Daten aus (SEARS 1986) wurden grafisch umgesetzt. Atomsorten die in den behandelten metallischen Gläsern vorkommen, sind farbig hervorgehoben.

und dem Ausdruck für den kohärenten Streuanteil

$$\sigma_{ko} = 4\pi (p_+ b_+ + p_- b_-)^2$$

kann der inkohärente Streuanteil aus $\sigma_{ink} = \sigma_{tot} - \sigma_{ko}$ berechnet werden. Das trägt zur Erhöhung der Genauigkeiten der auswertbaren Streudaten bei. Eine wichtigere Bedeutung für die Verwendung von polarisierten Neutronen in der Kleinwinkel-Streuung liegt in der Möglichkeit, Signale magnetischen und nuklearen Ursprunges trennen zu können. Dazu sei ein äußeres Magnetfeld \mathbf{H} , welches in z-Richtung orientiert $\mathbf{H} \parallel \mathbf{z}$ ist, gegeben. Das Neutron mit dem Spin 1/2 wird zwei verschiedene Spinzustände in Bezug auf die z-Achse einnehmen, die mit Spin auf (\uparrow) und Spin ab (\downarrow) bezeichnet werden können.

In Abbildung A.4 sind die vier möglichen Streuprozesse eines Neutrons an einem Kern dargestellt. Ein einfallendes Spin (\uparrow) Neutron kann sich nach der Streuung im Spin (\uparrow) oder Spin (\downarrow) Zustand befinden. Das wird in den ersten beiden Teilabbildungen in A.4 gezeigt. Für ein einfallendes Spin (\downarrow) Neutron gibt es die analogen Prozesse von Spin-Erhaltung und Spin-Umkehr bei der Streuung. Die letzten beiden Teilabbildungen in A.4 zeigen diese Möglichkeiten. Wenn im Detektor *nicht* zwischen den Spinzuständen des registrierten Teilchens unterschieden werden kann, akkumulieren sich sowohl Neutronen aus Spin-Umkehr-Prozessen als auch die aus Spin-Erhaltungs-Prozessen zu einer einzigen Intensität. Diese Intensität hängt auf Grund der verschiedenen Streuwahrscheinlichkeiten für unterschiedlich polarisierte Neutronen (siehe Gleichung (A.14) und (A.15)) vom Spinzustand des einfallenden Strahles ab. Der im Allgemeinen komplizierte Ausdruck für diese Streuintensitäten vereinfacht sich wieder im Fall der perfekten Ausrichtung aller magnetischen Momente am

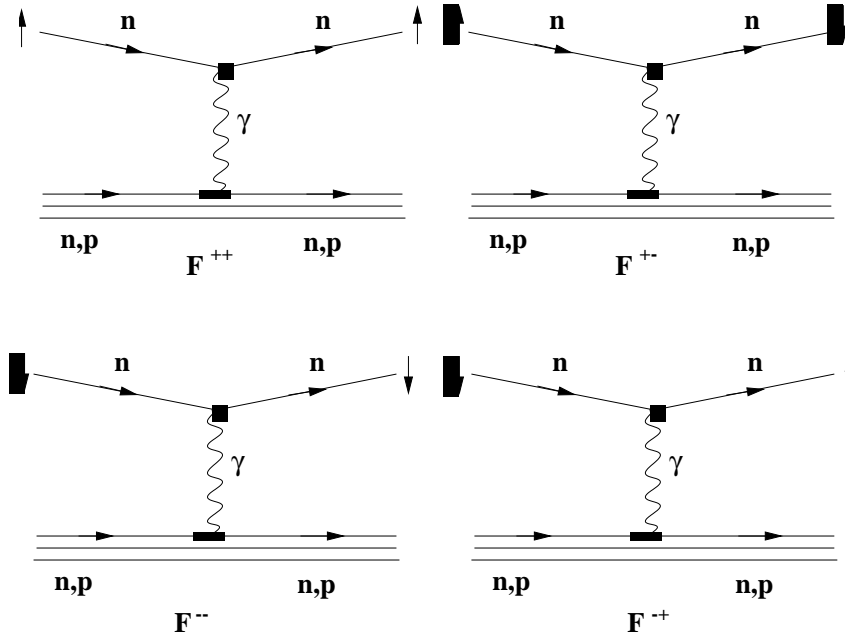


Abbildung A.4: Die vier möglichen elementaren Wechselwirkungsprozesse eines Neutrons unter Beachtung seines Spinzustandes.

äußeren Feld. Für die einlaufenden Spin (\uparrow) und (\downarrow) Strahlen ergeben sich dann die folgenden unterschiedlichen Zusammensetzungen der gemessenen Gesamtintensitäten.

$$I^{\uparrow} = \langle |F^{\uparrow\uparrow}|^2 \rangle + \langle |F^{\uparrow\downarrow}|^2 \rangle = F_n^2 + \left\{ F_m^2 - 2\sqrt{\varepsilon} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} P F_n F_m \right\} \sin^2 \Psi \quad (\text{A.18})$$

$$I^{\downarrow} = \langle |F^{\downarrow\downarrow}|^2 \rangle + \langle |F^{\downarrow\uparrow}|^2 \rangle = F_n^2 + \left\{ F_m^2 + 2\sqrt{\varepsilon} \varepsilon^{+\frac{1}{2}} P F_n F_m \right\} \sin^2 \Psi \quad (\text{A.19})$$

Mit N^{\uparrow} und N^{\downarrow} werden die Zahl der Neutronen mit dem Spin parallel bzw. anti-parallel zum magnetischen Feld und ε die Effektivität des Spin-Flipper's, welcher die Polarisation der Neutronen umkehrt, bezeichnet. Der Polarisationsgrad des einfallenden Neutronenstrahles ist definiert als:

$$P = \frac{(N^{\uparrow} - N^{\downarrow})}{(N^{\uparrow} + N^{\downarrow})}. \quad (\text{A.20})$$

Für die Differenz der Streuintensitäten folgt aus den Gleichungen (A.18) und (A.19)

$$I^{\downarrow} - I^{\uparrow} = 2 P (\varepsilon + 1) F_n F_m \sin^2 \Psi. \quad (\text{A.21})$$

Hier wird deutlich, wie entschieden werden kann, ob die magnetischen und die chemischen Strukturen miteinander korreliert sind. Verschwindet eine der Amplituden F_n oder F_m z. B. durch fehlenden Streukontrast, so verschwindet auch der gemischte Term in Gleichung (A.21). Das kann bedeuten, dass die beobachteten magnetischen Streuanteile anderen Ursprungs als die Kernstreuanteile sind. Wenn Beide dieselben Teilchen als Ursprung haben, verschwindet dieser Term nicht und es stehen im Vergleich zu Experimenten mit unpolarisierten Neutronen mehr Streuinformationen zur Verfügung.

B. Nichtlineare Regressionsanalyse

B.1. Lineare Regression

In der linearen Regressionsanalyse (siehe z. B. MEYER und ROTH 1971) werden die besten Schätzwerte für die Parameter β_j in einem Modell der Form:

$$y_k = f(\mathbf{x}_k, [\beta]) + \varepsilon_k = \sum_{j=1}^n \beta_j g[\mathbf{x}_{kj}] \quad (\text{B.1})$$

gesucht. Die Größen haben dabei folgende Bedeutung:

- y_k : ist der k-te Messwert der abhängigen Variable y ,
- ε_k : ist der zufällige Fehler des k-ten Messwerts
(es wird vorausgesetzt, dass der Erwartungswert $E[\varepsilon_k] = 0$ ist),
- x_{kj} : ist der Wert der j-ten unabhängigen Variable, die der k-ten Messgröße zugeordnet wird,
- $g[x_{kj}]$: ist eine mögliche Funktion der unabhängigen Variablen, wie z.B. $\sin[x_{kj}]$, $\exp[x_{kj}]$, $\log[x_{kj}]$, $(x_{kj})^2$ und Ähnliches,
- $\mathbf{x}_k = (x_{k1}, x_{k2}, \dots, x_{kn-1}, x_{kn})$: sind die unabhängigen Variablen,
- $\beta = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_{n-1}, \beta_n)$: sind die n Parameter des Modells,
- β_j : ist der Erwartungswert $E[\hat{\beta}_j]$ des Schätzers $\hat{\beta}_j$ und
- $\hat{\beta} = (\hat{\beta}_1, \hat{\beta}_2, \dots, \hat{\beta}_{n-1}, \hat{\beta}_n)$: ist der Vektor der Parameterschätzer. (B.2)

Die Werte für β_j , die die Summe der Fehlerquadrate $RSS[\beta]$ minimal machen, werden als kleinste Fehlerquadrat-Schätzer $\hat{\beta}_j$ den Parametern zugeordnet. Für N Messwerte ergibt sich:

$$RSS[\beta] = \sum_{k=1}^N (y_k - f(\mathbf{x}_k, [\beta]))^2$$
$$\hat{\beta} \leftarrow \text{Min}[RSS[\beta]]. \quad (\text{B.3})$$

Der Lösungsvektor $\hat{\beta}$ lässt sich finden, indem man die Minimalitätsforderung in eine notwendige Bedingung für die Ableitungen nach den β umformuliert. Das schon von GAUSS (1809)

gefundene Resultat kann in moderner Form als Matrixgleichung (siehe z. B. DRAPPER und SMITH 1966, MEYER und ROTH 1971) geschrieben werden.

$$\hat{\beta} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (\text{B.4})$$

darin sind:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{N1} & x_{N2} & \dots & x_{Nn} \end{bmatrix}.$$

Mit Voraussetzungen über die Eigenschaften der Fehler ε_k lassen sich Aussagen über die statistischen Eigenschaften der Parameterschätzer machen. Im Allgemeinen wird vorausgesetzt, dass die ε_k normalverteilt sind. Der Erwartungswert sei $\mu = 0$ und die Varianz σ endlich. Da die β_j lineare Kombinationen der y_k sind, folgt unmittelbar, dass auch die $\hat{\beta}_j$ selbst normalverteilt sind. Damit ergibt sich das Vertrauensintervall aus der numerisch bestimmten Standardabweichung für die Parameterschätzer. Im linearen Fall ist der Schätzer mit dem kleinsten Fehlerquadrat zugleich der wahrscheinlichste Wert und der mit der kleinsten Varianz. Diese Aussagen gelten im nichtlinearen Fall in dieser Einfachheit nicht mehr.

B.2. Nichtlineare Regression

Wie in der linearen Regressionsanalyse kann angenommen werden, dass die abhängigen Größen y_k durch einen deterministischen Anteil $f(x_k, [\theta])$ und einen stochastischen Term unbekannter Fehler ε_k erzeugt werden.

$$y_k = f(x_k, [\theta]) + \varepsilon_k \quad (\text{B.5})$$

In dieser Gleichung ist $f(x, [\theta])$ die Modellfunktion, deren Parameter θ durch die Regressionsanalyse bestimmt werden sollen. Der Ausdruck *nichtlineare Regression* bezieht sich auf die Abhängigkeit der Funktionswerte von den Parametern θ . Fast alle Aussagen über die Qualität der erhaltenden Parameterwerte, wie zum Beispiel ihre Vertrauensintervalle, sind als statistische Größen mit den Eigenschaften der a priori unbekannten Fehler ε_k verknüpft. Es werden Hypothesen über die Eigenschaften dieser stochastischen Größen aufgestellt, um die Ergebnisse der Regressionsanalyse hinsichtlich der Eigenschaften ihrer Residuen testen zu können. Als Residuen $R_k[y_k, f(x_k, [\hat{\theta}])]$ werden die Differenzen der Messwerte y_k und der aus dem Modell abgeleiteten Vorhersagegröße $f(x_k, [\hat{\theta}])$ bezeichnet.

$$R_k = y_k - f(x_k, [\hat{\theta}]) \quad (\text{B.6})$$

Die $\hat{\theta}$ bezeichnen die Ergebnisswerte der Regressionsanalyse. Es sind die Werte für θ , die die Summe der Quadrate der Residuen¹ minimieren.

$$\text{RSS}[\theta] = \sum_{k=1}^N (y_k - f(x_k, [\theta]))^2 \quad (\text{B.7})$$

¹RSS steht für die in der math. Literatur verwendete Abkürzung **R**esidual **S**um of **S**quares.

Im Vergleich zum linearen Fall sind die Parameterschätzer hier weder normal verteilt, noch unverzerrt, noch sind es automatisch die Schätzer mit der kleinsten Varianz. Diese, in der linearen Theorie so nützlichen Aussagen, gelten mathematisch streng hier nur noch im asymptotischen Fall d. h. für unendlich große Datensätze. Es lassen sich auch im Allgemeinen keine praktisch angemessenen Richtlinien formulieren, wann ein Datensatz mächtig genug ist, um dieses asymptotische Verhalten zu zeigen.

Im Gegensatz zum linearen Fall B.1 wird deutlich, dass schon für einfache Fälle kein allgemeines explizites Lösungsschema angegeben werden kann (RATKOWSKY 1983). Aus dem einparametrischen nichtlinearen Modell:

$$y_k = (x_k)^\theta + \varepsilon_k \quad \text{folgt:}$$

$$\frac{\partial \text{RSS}[\theta]}{\partial \theta} = -2 \sum_{k=1}^N (y_k - (x_k)^\theta) (\log x_k) (x_k)^\theta = 0. \quad (\text{B.8})$$

Diese Gleichung ist nicht explizit nach θ auflösbar. Es ist zu sehen, dass sich Parameterschätzer im Allgemeinen nur noch iterativ gewinnen lassen. Dadurch treten bei der Lösung dieser Gleichungen zusätzlich die bekannten Konvergenzprobleme solcher Verfahren auf. Das ist auch der Grund dafür, dass die nichtlineare Regressionsanalyse erst mit dem Aufkommen schneller und leistungsfähiger Computer einen Anwendungs- und Entwicklungsschub erhalten hat. Die Verfahren wurden in den letzten Jahren ständig verbessert, basieren aber bis auf die Monte-Carlo Methode alle auf einem recht einfachen Grundschemata - der GAUSS-NEWTON Methode. Ihr Prinzip zu verstehen, hilft die vielen möglichen Probleme bei der praktischen Anwendung der nichtlinearen Regressionsanalyse zu lösen. Ausgehend von einem Startwert θ_j^i für den Parameter θ_j wird die Funktion $f(x_k, [\theta])$ durch Taylorentwicklung an diesem Ort linearisiert.

$$f(x_k, [\theta]) \approx f(x_k, [\theta^i]) + \frac{\partial f(x_k, [\theta])}{\partial \theta_1} (\theta_1 - \theta_1^i) + \dots + \frac{\partial f(x_k, [\theta])}{\partial \theta_n} (\theta_n - \theta_n^i)$$

Das Problem reduziert sich dann auf die Minimierung der Summe der Quadrate linearisierter Residuen. Mit den Abkürzungen:

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} f_{11} & \dots & f_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ f_{N1} & \dots & f_{Nn} \end{bmatrix}, \quad \Delta = \begin{bmatrix} \theta_1 - \theta_1^i \\ \vdots \\ \theta_n - \theta_n^i \end{bmatrix}, \quad \text{und} \quad \mathbf{r} = \begin{bmatrix} y_1 - f(x_1, [\theta^i]) \\ \vdots \\ y_N - f(x_N, [\theta^i]) \end{bmatrix}$$

ist $\sum (\mathbf{F} \Delta - \mathbf{r})^2$ zu minimieren. (B.9)

Als Ergebnis der der linearen Theorie sehr ähnlichen Aufgabe finden sich Lösungen der Form:

$$\tilde{\Delta} = (\mathbf{F}^T \mathbf{F})^{-1} \mathbf{F}^T \mathbf{r}. \quad (\text{B.10})$$

Die GAUSS-NEWTON-Methode arbeitet nach folgendem Schema. Zuerst werden die Startparameter θ^0 bestimmt. Zur Sicherung der Konvergenz des Verfahrens ist es wichtig, möglichst

gute Anfangswerte zu haben. Dann werden die Werte \mathbf{F} und \mathbf{r} aus Gleichung (B.9) am jeweiligen Ort θ^i berechnet und die Schrittweite Δ festgelegt. Daraus bestimmt sich $\tilde{\Delta}$, wie in Gleichung (B.9) angegeben. Mit diesem Wert wird dann θ^{i+1} für den nächsten Iterationsschritt zu $\theta^{i+1} = \theta^i + \tilde{\Delta}$ festgelegt. Dann werden in einer Folge von Iterationsprozessen ($i = 0, 1, 2, \dots$) diese \mathbf{F} - und \mathbf{r} -Matritzen an den jeweiligen Orten θ^i berechnet. Dieser Ablauf wird solange wiederholt, bis die entstehende Folge der θ^i Werte gegen einen Grenzwert läuft. Es gibt kaum allgemeine und gleichzeitig praktisch nutzbare Aussagen über Konvergenzbedingungen und Konvergenzgeschwindigkeit. Für jede Modellfunktion muss das im Computerexperiment neu überprüft werden. Das gilt auch für die verbesserten Methoden, die auf diesem Verfahren beruhen (diese basieren auf Ideen von LEVENBERG 1944, MARQUARDT 1963, MARQUARDT 1970). Bei Problemen hilft oft eine geeignete Umtransformation der ursprünglichen Aufgabe. Es zeigt sich, dass das Verhalten der iterativen Bestimmung der Parameterschätzer von einem Parameter abhängt, den man Verzerrung (*Bias*) nennt. Es lassen sich zwei verschiedene Verzerrungen unterscheiden. Die *intrinsische* Verzerrung in der Umgebung des Lösungsortes ist unabhängig von der Parametrisierung der Funktion und ein Maß für die Nichtlinearität des Modells. Sie ergibt sich aus der Krümmung des Lösungsortes in der Umgebung von $\hat{\theta}$. Ein zweiter Wert misst den Einfluss von Parametrisierungseffekten auf die Stärke der Nichtlinearität. Die Projektionen der Parameterlinien auf die Tangentialebene am Lösungsort, ihre fehlende Parallelität und ihr ungleicher Abstand bestimmen die Größe dieser Verzerrung. Wie sich auch bei den Anwendungen in dieser Arbeit gezeigt hat, ist es oft erst durch ein geeignetes Umschreiben der Modellfunktion möglich, ein konvergentes Verhalten der Iterationsprozedur zu erreichen.

C. Der amorphe Zustand und die Differential-Scanning-Calorimetry-Methode

Amorphe Materialien zählen zu den ältesten von Menschen verwendeten Werkstoffen. Schon unsere Vorfahren nutzten z. B. Pfeilspitzen aus vulkanischem Glas im Überlebenskampf. Neben den täglich benutzten Gläsern wird den neu entdeckten metallischen Gläsern eine große Zukunft vorhergesagt. Die für flüssiges vulkanisches Gestein typischen Umweltbedingungen, die zur Bildung glasartiger Zustände führen, kennzeichnen auch die Bedingungen, unter denen dieser Zustand noch heute meist hergestellt wird. Durch schnelles Abkühlen bis unter den Schmelzpunkt entsteht eine unterkühlte Flüssigkeit. Ein Merkmal der glasbildenden Substanzen ist dabei z. B. eine stetige Erhöhung der Viskosität über viele Größenordnungen (siehe z. B. LUNKENHEIMER, SCHNEIDER, BRAND und LOIDL 2000). Das Verständnis dieses Zustandes ist aber immer noch unvollständig und zählt nach Auffassung einiger Wissenschaftler (siehe z. B. ANDERSON 1995) zu den bedeutendsten ungelösten Problemen der Physik.

Übersichtsartikel finden sich (z. B. bei JÄCKLE 1986, ANDERSON 1995, ANGELL 1995, CUMMINS, LI, HWANG, SHEN, DU, HERNANDEZ und TAO 1997). Übliche Vorstellungen von „Fest“ und „Flüssig“ führen zur Angabe einer Temperatur, ab der diese Stoffe als fest angesehen werden. Diese wird als Glastemperatur T_g bezeichnet und z. B. bei einer Viskosität von $0,1 \times 10^{13} \text{ Nsm}^{-2}$ festgelegt. Neben dieser Zuordnung über die Zähigkeit gibt es einige unter anderen experimentellen Gesichtspunkten erstellte Definitionen. Die bei der Differential-Scanning-Calorimetry (DSC) benutzte Methode, die Glastemperatur festzulegen, ist in Abbildung C.1 veranschaulicht. Dabei wird der Einsatzzpunkt energetischer Veränderungen in der Probe als Anhaltspunkt benutzt, um eine Glastemperatur zu fixieren.

Abbildung C.1 zeigt den charakteristischen Verlauf einer DSC-Kurve für zwei verschiedene Proben-Zustände. Diese Messungen wurden durchgeführt, um den relativen Anteil phasentransformierten Materials zu bestimmen. Zuerst wird dazu eine Probe über den ganzen Temperaturbereich bis mindestens T_{x2} wärmebehandelt. Nach einer Phase der Energieaufnahme durch die Probe bis etwa T_{x1} setzt der Phasentransformationsprozess bei T_{x1} ein. Im Allgemeinen wird dabei Energie frei. Bei T_{x2} ist die Reaktion abgeschlossen und neben dem amorphen Ausgangszustand liegt nun eine zweite Phase in der Probe vor. Der Betrag der in diesem Prozess freigesetzten Energie ergibt sich als Fläche A_1 (weißes und blaues Ge-

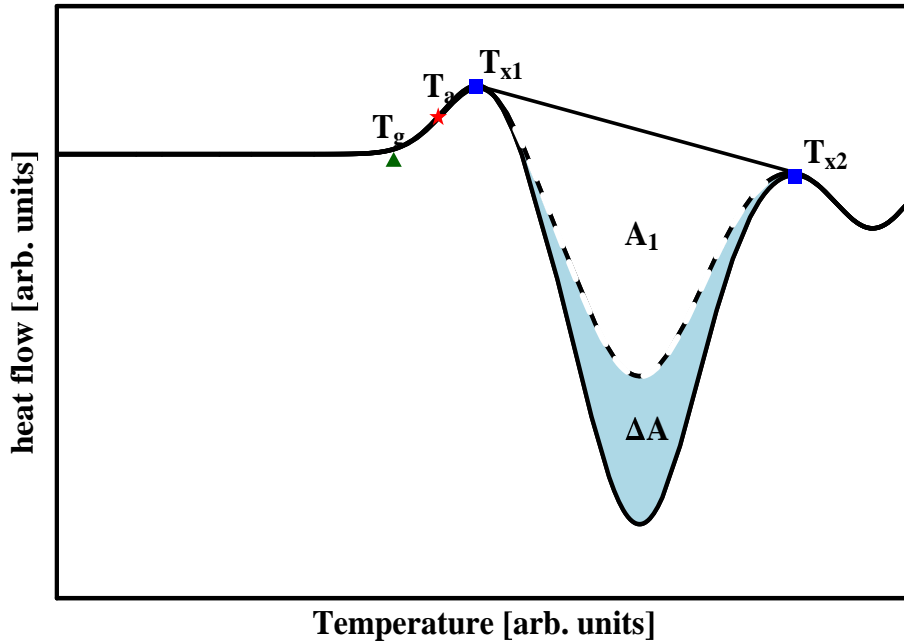


Abbildung C.1: Schematischer Verlauf von DSC-Kurven amorpher metallischer Gläser von der Art, wie sie an in dieser Arbeit behandelten Proben gefunden wurden.

biet).

$$A \sim \int_{T_{x1}}^{T_{x2}} \left(E(T) - \frac{E(T_{x2}) - E(T_{x1})}{T_{x2} - T_{x1}} T + \text{const.} \right) dT \quad (\text{C.1})$$

Die anderen Proben aus dem selben amorphen Ausgangsmaterial wurden jetzt isotherm bei einer Temperatur T_a mit $T_g < T_a < T_{x2}$ geglüht. Nachdem diese Proben unterschiedlich lange dieser Temperatur ausgesetzt waren, folgen Neutronen-Kleinwinkel-Streuexperimente an ihnen. Anschließend wurden sie in der DSC bis T_{x2} wärmebehandelt. Ein Beispiel für den Verlauf dieser DSC-Kurven ist in Abbildung C.1 als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Es zeigt sich, dass diesmal deutlich weniger Energie freigesetzt wird, als bei der zuvor unbehandelten Probe. Das weist darauf hin, dass bei der Wärmebehandlung bei $T_a < T_{x1}$ ein Teil der amorphen Phase transformiert wurde und somit jetzt dem Umwandlungsmechanismus nicht mehr zur Verfügung steht. Daraus folgt, dass die Differenz dieser beiden Energienintegrale ein Maß für den schon bei der isothermen Glühung umgewandelten Anteil amorphen Materials ist. Dieser Anteil ist proportional zur Flächendifferenz ΔA (blaues Gebiet in Abbildung C.1).

D. Verteilungsfunktionen für Teilchengrößen

Als Verteilungsfunktion für Teilchenradien wird im Allgemeinen die Log-Normalverteilung angenommen (siehe z. B. DIAMOND und DOLCH 1972). Dieser funktionale Zusammenhang der Größen lässt sich physikalisch plausibel machen, weist aber bei der Ableitung von Streuintensitäten für ein System derartiger Partikel einen entschiedenen Nachteil auf. Die Gleichung (D.1) (siehe Kapitel 2) kann für die auftretenden Streuamplituden nicht mehr geschlossen integriert werden. Mit $\omega(x)$ als Wahrscheinlichkeitsdichte ergab sich:

$$I(q) = \bar{N}_p \int_0^{\infty} \omega(x) \left((F_{core}^o)^2 + 2F_{core}^o F_{shell}^o + (F_{shell}^o)^2 \right) dx . \quad (D.1)$$

Die analytische Darstellung der Streuintensität ist ein großer Vorteil bei der Regressionsanalyse und sollte daher erhalten bleiben. Deshalb ist es günstig, für die Teilchengrößen eine hypothetische Verteilung anzunehmen, die in ihren Eigenschaften der Log-Normalverteilung sehr ähnlich ist, die es aber dennoch erlaubt, Gleichung (D.1) analytisch zu integrieren. Es stellt sich heraus, dass die Gammaverteilung all die gewünschten Eigenschaften hat. In den üblichen Darstellungen nehmen die Normalverteilung (zum Vergleich), die Log-Normalverteilung und die Gammaverteilung folgende Form an:¹

$$\omega(x, [\mu, \sqrt{\sigma}])_{Normal} = \frac{e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma}}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (D.2)$$

$$\omega(e^x, [\mu, \sqrt{\sigma}])_{Log-normal} = \frac{e^{-x - \frac{(x-\mu)^2}{2\sigma}}}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (D.3)$$

$$\omega(x, [a, b])_{Gamma} = \frac{x^{-1+a}}{b^a e^{\frac{x}{b}} \Gamma(a)} \quad (D.4)$$

Aus dem Verlauf der Normalverteilung ist zu erkennen, dass μ für den Mittelwert und σ für die Varianz steht. Für die Verständlichkeit ist es günstiger, wenn die Parameter a und b in Gleichung (D.4) durch den Mittelwert μ und die Varianz σ bzw. Standardabweichung s der Gammaverteilung ausgedrückt werden.

$$\mu_{Gamma} = ab \quad \text{und} \quad \sigma_{Gamma} = ab^2 \quad (D.5)$$

¹In der Darstellung der Log-Normalverteilung ist die Transformation $x \rightarrow e^x$ zu beachten.

Mit den Transformationen:

$$a \rightarrow \frac{\mu^2}{\sigma} \quad \text{und} \quad b \rightarrow \frac{\sigma}{\mu}, \quad (\text{D.6})$$

ergibt sich in Gleichung (D.4) eine anschauliche Bedeutung der auftretenden Parameter. In Gleichung (2.29) wird an Stelle der Varianz σ die Standardabweichung s verwendet, was aber rein numerische Gründe in der nichtlinearen Regressionsanalyse hat. Abbildung D.1 zeigt, wie ähnlich das Verhalten von Log-Normal- und Gammaverteilung ist.

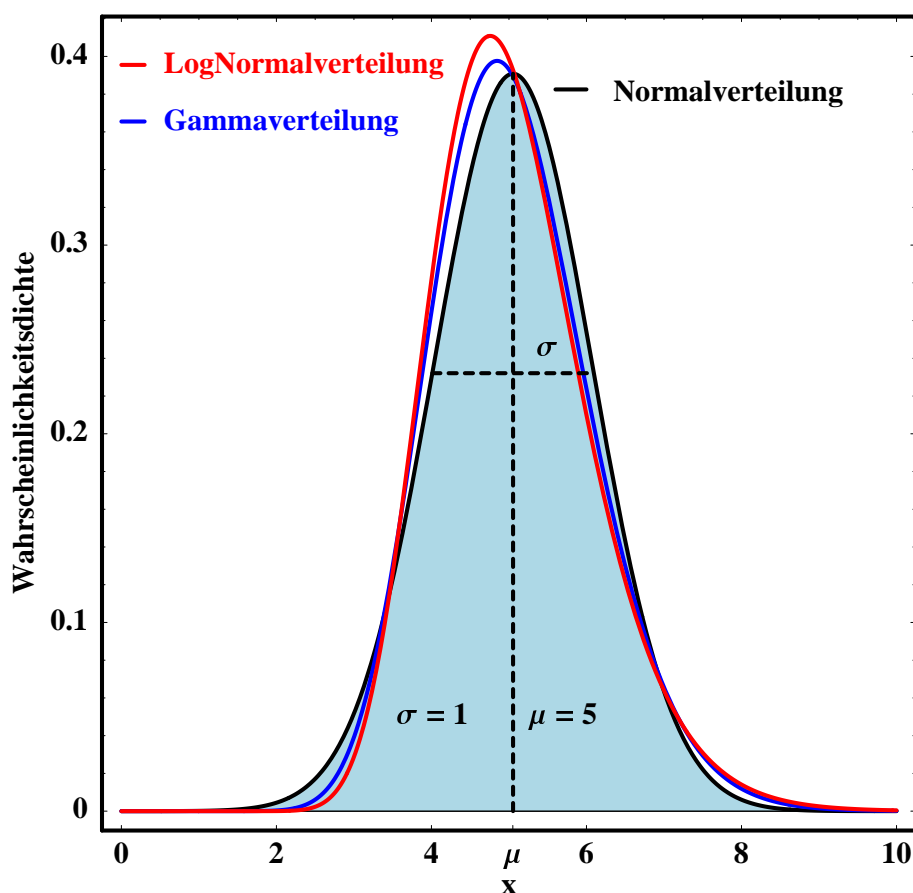


Abbildung D.1: Die Wahrscheinlichkeitsdichten der Gamma- und der Log-Normalverteilung im Vergleich zur Normalverteilung. Alle drei Darstellungen verwenden den Mittelwert $\mu = 5$ und die Varianz $\sigma = 1$. Deutlich erkennbar ist das linksschiefe Verhalten von Gamma- und Log-Normalverteilung.

Diese Ähnlichkeit gilt für alle in der Praxis wichtigen Kombinationen der Parameter μ und σ . Aus der Abbildung D.1 geht hervor, dass mit der Neutronen-Kleinwinkel-Streuung die beiden Verteilungen nicht unterschieden werden können. Es ist deshalb berechtigt, die Gammaverteilung als Näherung für die Teilchengrößenverteilung anzunehmen.

Literaturverzeichnis

- Aaron, H. B., D. Fainstein, and G. Kotler, 1970, “Diffusion-limited phase transformations: A comparison and critical evaluation of the mathematical approximations”, J. Appl. Phys. **41**, 4404–4410.
- Allpress, J. G., and J. V. Sanders, 1970, “The structure and stability of small clusters of atoms”, Aust. J. Phys. **23**, 23–26.
- Anderson, P. W., 1995, “Through the glass lightly”, Science **267**, 1615–1616.
- Angell, C. A., 1995, “Formation of glasses from liquids and biopolymers”, Science **267**, 1924–1935.
- Ashcroft, N. W., and J. Lekner, 1966, “Structure and resistivity of liquid metals”, Phys. Rev. **145**, 83–90.
- Avrami, M., 1939, “Kinetics of phase change: I”, J. Chem. Phys. **7**, 1103–1112.
- Avrami, M., 1940, “Kinetics of phase change II: Transformation-time relations for random distribution of nuclei”, J. Chem. Phys. **8**, 212–224.
- Avrami, M., 1941, “Kinetics of phase change III”, J. Chem. Phys. **9**, 177–184.
- Bale, H. D., and P. Schmidt, 1984, “Small-angle X-ray scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties.”, Phys. Rev. Lett. **53**, 596–599.
- Bates, D. M., and D. G. Watts, 1988, *Nonlinear Regression Analysis and its Applications* (John Wiley & Sons, New York).
- Bauer, H. D., 2001. private Mitt.
- Beeman, W. W., P. Kaesberg, J. W. Anderegg, and M. B. Webb, 1957, in: *Handbuch der Physik*, Vol. XXXII (Springer, Berlin).
- Bertram, W. K., 1996, “Correlation effects in small-angle neutron-scattering from closely packed spheres”, J. Appl. Cryst. **29**, 682–685.
- Biswal, B., C. Manwart, and R. Hilfer, 1998, “3-dimensional local porosity analysis of porous media”, Physica A **255**, 221–241.

- Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger, 1959, *Conduction of Heat in Solids* (Clarendon Press, Oxford).
- Chen, L. S., and F. Spaepen, 1992, “Grain-Growth in microcrystalline materials studied by calorimetry”, *Nanostruc. Mater.* **1**, 59–64.
- Cui, L., and J. H. Cahyadi, 2001, “Permeability and pore structure of OPC paste”, *Cement and Concrete Research* **31**, 277–282.
- Cummins, H. Z., G. Li, Y. H. Hwang, G. Q. Shen, W. M. Du, J. Hernandez, and N. J. Tao, 1997, “Dynamics of supercooled liquids and glasses - comparison of experiments with theoretical predictions”, *Z. Physik B* **103**, 501–519.
- Danzig, A., A. Wiedenmann, and N. Mattern, 1998, “Small angle neutron scattering investigation of partially crystallized $\text{Fe}_{76.5-x}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Cu}_1\text{Nb}_x$ alloys”, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 5267–5276.
- Dasgupa, C., A. V. Indrani, S. Ramaswamy, and M. K. Phani, 1991, “Is there a crowing correlation lenght near glass transition ?”, *Europhys. Lett.* **15**, 307–312.
- Diamond, S., and W. L. Dolch, 1972, “Generalized log-normal distribution of pore size in hydrated cement paste”, *J. Colloid Interf. Sci.* **38**, 234–244.
- Doye, J. P. K., D. J. Wales, and S. I. Simdyankin, 2001, “Global optimization and the energie landscape of dzugutov clusters”, *arXiv:cond-mat* **0011018**, 1–9.
- Drapper, N. R., and H. Smith, 1966, *Applied regression analysis* (John Wiley, New York).
- Dzugutov, M., 1993, “Monoatomic model of icosahedrally ordered metallic-class formers”, *J. Non-Cryst. Solids* **156**, 173–176.
- Falconner, K. J., 1993, *Fractale Geometrie: Mathematische Grundlagen und Anwedungen* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg).
- Feigin, L. A., and D. I. Svergun, 1987, *Structure analysis by small-angle X-ray and neutron scattering* (Plenum Press, New York).
- Foley, J. C., D. R. Allen, and J. H. Perepezko, 1997, “The devitrification of Al-Y-Fe amorphous-alloys”, *Mater. Sci. Engng. A* **226-228**, 569–573.
- Gauß, C. F., 1809, “Theoria motus corporum coelstikum”, *Werke* Bd. **7**, 240–254.
- Guinier, A., and G. Fournet, 1955, *Small-Angle Scattering of X-rays* (John Wiley & Sons, New York).
- Haeussler, F., F. Eichhorn, and H. Baumbach, 1994, “Small-angle neutron scattering on hardened cement paste and various substances for hydration”, *Cement and Concrete Research* **24**, 514–521.

- Haeussler, F., M. Hempel, and H. Baumbach, 1997, "Long-time monitoring of the microstructural change in hardening cement paste by x-rays", *Advances in Cement Research* **9**, 139–147.
- Häussler, F., M. Hempel, F. Eichhorn, A. Hempel, and H. Baumbach, 1995, "Hydrating cement pastes as a complex disordered systems", *Physika Scripta* **57**, 184–189.
- Heinemann, A., H. Hermann, A. Wiedenmann, N. Mattern, and K. Wetzig, 2000, "A small-angle neutron scattering model for polydisperse spherical particles with diffusion zones and application to soft metallic glass", *J. Appl. Cryst.* **33**, 1386–1392.
- Heinemann, A., H. Hermann, K. Wetzig, F. Häussler, H. Baumbach, and M. Kröning, 1999, "Fractal microstructures in hydrating cement paste", *Mater. Sci. Letters* **18**, 1413–1416.
- Hermann, H., 1991, *Stochastic Models of Heterogeneous Materials*, Material Science Forum, Volume 78, 1991 (Trans Tech Publications, Zurich).
- Hermann, H., 1994, "Exact second-order correlation functions for random surface fractals", *J. Phys. A* **27**, 935–938.
- Hermann, H., A. Heinemann, N. Mattern, and A. Wiedenmann, 2000, "Experimental evidence for inhibitor controlled mechanism of nanocrystallisation in amorphous metallic alloys", *Euro. Phys. Lett.* **51**, 127–132.
- Hermann, H., A. Wiedenmann, and P. Uebele, 1997, "A model for the decomposition kinetics of the bulk amorphous $Zr_{41}Be_{22.5}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}$ alloy", *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, L509–516.
- Hermann, H., and J. Ohser, 1992, "Determination of microstructural parameters of random spatial surface fractals by measuring chord length distributions", *J. of Microscopy* **170**, 935–938.
- Hermann, H., and N. Mattern, 1999, "Nanocrystallization in amorphous metallic alloys - experiment and theory", *Recent Res. Devel. Nanostructures* **1**, 97–113.
- Hermann, H., N. Mattern, S. Roth, and P. Uebele, 1997, "Simulation of crystallization processes in amorphous iron-based alloys", *Phys. Rev. B* **56**, 13888–13897.
- Hilfer, R., 1996, *Transport and Relaxation Phenomena in Porous Media*, Advances in Chemical Physics (John Wiley & Sons, Chichester).
- Holland-Moritz, D., 1998, "Short-range order and solid-liquid interfaces in undercooled melts", *J. Non-Equilibrium Processing* **11**, 169–199.
- Hornbogen, E., 1989, "Fractals in microstructure of metals.", *Int. Mater. Rev.* **34**, 277–296.
- Hove, L. v., 1954, "Correlations in space and time and Born approximation scattering in systems of interacting particles", *Phys. Rev.* **95**, 249–262.

- Inoue, A., 1999, "Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys", *Acta mater.* **48**, 279–306.
- Inoue, A., A. Takeuchi, A. Makino, and T. Masumoto, 1995, "hard magnetic-properties of nanocrystalline Fe-Nd-B alloys containing α -Fe and intergranular amorphous phase", *Mater. Trans. JIM* **36**, 676–685.
- Inoue, A., C. Fan, and A. Takeuchi, 1999, "Synthesis of high-strength bulk nanocrystalline alloys containing remaining amorphous phase", *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **1**, 1–8.
- Inoue, A., T. Zhang, N. Nishiyama, K. Ohba, and T. Masumoto, 1993, "Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ alloy", *Mater. Trans. JIM* **34**, 1234–1237.
- Jäckle, J., 1986, "Models of the glass transition", *Rep. Prog. Phys.* **49**, 171–231.
- Jennrich, R. I., 1995, *An Introduction to Computational Statistics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey).
- Jijima, S., and T. Ichihashi, 1986, "Structural instability of ultrafine particles of metals", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616–619.
- Johnson, W. A., and R. Mehl, 1939, "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth", *Trans. AIME* **135**, 416–441.
- Jonsson, H., and H. C. Andersen, 1988, "Icosahedral ordering in the Lennard-Jones liquid and glass", *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2295–2298.
- Kelton, K. F., 1998, "A new model for nucleation in bulk metallic glasses", *Phil. Mag. Lett* **77**, 337–343.
- Kohlbrecher, J., A. Wiedenmann, and H. Wollenberger, 1997, "Magnetic coupling between the different phases in nanocrystalline Fe-Si-B studied by small-angle neutron-scattering", *Z. Physik B* **104**, 1–4.
- Kohlbrecher, K., A. Wiedenmann, and H. Wollenberger, 1996, "Magnetic nanostructures of $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{15.5}\text{B}_7\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ at elevated-temperatures studied by sans", *Mater. Sci. Forum* **225-227**, 677–682.
- Kolmogorov, A. N., 1937, "Statisticheskoi teorii kristallizatsii metallov", *Izv. Akad. Nauk USSR.* **2**, 355–359.
- Köster, U., A. Rüdiger, and J. Meinhardt, 1999, "Influence of oxygen on nanocrystallisation of Zr-based metallic glasses", *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **1**, 9–16.
- Kostorz, G., 1978, *in: Treatise on Material Science and Technology*, Vol. 15 (Academic Press, New York).
- Kostorz, G., 1991, "Small-angle scattering studies of phase-seperation and defects in inorganic materials", *J. Appl. Crystallogr.* **24**, 444–456.

- Kranold, R., and G. Walter, 1990, in: *Amorphous Structures - Methods and Results* (Akademie Verlag, Berlin).
- Kühn, U., 2000. private Mitt.
- Laue, M. v., 1960, *Röntgenstrahlinterferenzen* (Akad. Verl. Ges., Frankfurt a. M.).
- Levenberg, K., 1944, "A method for the solution of certain nonlinear problems in least squares", *Quart. Appl. Math.* **12**, 164–168.
- Livingston, R. A., 2000, "Fractal nucleation and growth for the hydration of tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research* **30**, 1853–1860.
- Löffler, J. F., and W. L. Johnson, 2000, "Model for decomposition and nanocrystallization of deeply undercooled $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22.5}$ ", *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3394–3396.
- Löffler, J. F., S. Bossuyt, S. C. Glade, W. Wagner, and P. T. and W. L. Johnson, 2000, "Crystallization of bulk amorphous Zr-Ti(Nb)-Cu-Ni-Al", *Appl. Phys. Lett.* **77**, 525–527.
- Lovesey, S. W., 1986, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol.1: Nuclear Scattering, Vol. 2 Polarization Effects and Magnetic Scattering* (Clarendon Press, Oxford).
- Lunkenheimer, P., U. Schneider, R. Brand, and A. Loidl, 2000, "Relaxationsdynamik in Gläsern", *Phy. Bl.* **6**, 35–40.
- Mandelbrot, B. B., 1972, "Renewal sets and random cutouts", *Z. Wahrscheinlichkeitstheorie verw. Gebiete* **22**, 145–157.
- Mandelbrot, B. B., 1977, *Fractals. Form, Chance and Dimension* (W.H. Freeman and Company, San Francisco).
- Mandelbrot, B. B., 1991, *The Fractal Geometry of Nature* (Birkhäuser, Basel).
- Maret, M., A. Pasturel, C. Senillou, J. M. Dubois, and P. Chieux, 1989, "Partial structure factors of liquid $Al_{80}(Mn_x(FeCr)_{1-x})_{20}$ alloys", *J. Phys.* **50**, 295–310.
- Maret, M., J. M. Dubois, and P. Chieux, 1993, "Neutron-Scattering study of quasi-crystal-forming liquid alloys", *J. Non-Cryst. Sol.* **156**, 918–922.
- Maret, M., T. Pomme, A. Pasturel, and P. Chieux, 1990, "Structure of liquid $Al_{80}Ni_{20}$ alloy", *Phys. Rev. B* **42**, 1598–1604.
- Marquardt, D. W., 1963, "An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters", *J. Soc. Indust. Appl. Math.* **11**, 431–441.
- Marquardt, D. W., 1970, "Generalized inverses ridge regression, biased linear estimation, and nonlinear estimation", *Technometrics* **12**, 591–612.
- Martin, J. E., and A. J. Hurd, 1987, "Scattering from fractals", *J. Appl. Cryst.* **20**, 61–87.

- Mattern, N., and M. Müller, 2000, "Formation of nanocrystals by crystallization of amorphous Fe-Si-B based alloys", *Mater. Sci. Forum.* **321-324**, 694–699.
- Mattern, N., and U. Kühn, 2001. private Mitt.
- Mattern, N., M. Müller, C. Stiller, and A. Danzig, 1994, "Short-range structure of amorphous and nanocrystalline Fe-Si-B-Cu-Nb alloys", *Mater. Sci. Engng.* **A179**, 473–478.
- Mecke, K. R., and D. Stoyan, 2000, Eds., *Statistical Physics and Spatial Statistics, the art of Analyzing and modeling spatial structures and pattern formation* (Springer, Berlin).
- Meng, B., 1993, "Characterization of the pore structure with respect to the interpretation of moisture transport.", Ph.D. Thesis, RWTH Aachen.
- Meyer, R. R., and P. M. Roth, 1971, "Modified damped least squares: An algorithm for non-linear estimation", *J. Inst. Maths. Applics.* **9**, 218–233.
- Müller, M., 2000. private Mitt.
- Nelson, D. R., 1983, "Order, frustration, and defects in liquids and glasses", *Phys. Rev. B* **28**, 5515–5535.
- Nelson, D. R., and F. Spaepen, 1989, *Solid State Physics*, Vol. 42 (Academic Press, New York).
- Nose, S., and F. Yonezawa, 1985, "Isobaric-isothermal molecular dynamics study on the glass transition of a Lennard-Jones system", *Solid State Commun.* **56**, 1005–1008.
- Nose, S., and F. Yonezawa, 1986, "Isothermal-isobaric computer simulations of melting and crystallization of a Lennard-Jones system", *J. Chem. Phys.* **84**, 1803–1814.
- Porod, G., 1982, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press, London).
- Ratkowsky, D. A., 1983, *Nonlinear Regression Modelling* (Marcel Dekker, New York).
- Ratkowsky, D. A., 1990, *Handbook Of Nonlinear Regression Models* (Marcel Dekker, New York).
- Ronchetti, M., and S. Cozzini, 1994, "Structure of diatomic clusters", *Mater. Sci. Engng.* **178**, 19–22.
- Sadigh, B., M. Dzugutov, and S. R. Elliot, 1999, "Vacancy ordering and medium range structure in a simple monoatomic liquid", *Phys. Rev. Lett.* **B 59**, 1–4.
- Sahimi, M., 1995, *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock* (VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim).
- Sakurai, J., 1985, *Modern Quantum Mechanics* (Benjamin, Menlo Park).

- Schmidt, P., 1991, "Small-angle scattering of disordered, porous and fractal systems", J. Appl. Cryst. **24**, 414–435.
- Schmidt, P. W., 1989, Ed., *Use of scattering to determine the fractal dimension. The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry* (John Wiley & Sons, New York).
- Schneider, S., P. Thiagarajan, and W. L. Johnson, 1996, "Formation of nanocrystals based on decomposition in the amorphous $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{B}_{22.5}$ alloy", Appl. Phys. Lett **68**, 493–495.
- Sears, V. F., 1986, in *Methods of experimental physics*, Vol. A23 (Academic Press, New York), p. 521 ff.
- Squires, G., 1978, *Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge).
- Stoyan, D., W. Kendall, and J. Mecke, 1995, *Stochastic Geometry and its Applications* (John Wiley & Sons, Chichester).
- Suzuki, K., A. Makino, A. Inoue, and T. Masumoto, 1991, "Soft magnetic-properties of nanocrystalline bcc Fe-Zr-B and Fe-M-B-Cu (M = transition-metal) alloys with high saturation magnetization (invited)", J. Appl. Phys. **70**, 6232–6237.
- Teixeira, J., 1988, "Small-angle scattering by fractal systems", J. Appl. Cryst. **21**, 781.
- Warlimont, H., 1984, "On structures, phases, and metastable phase equilibria of amorphous metals", Z. Metallkunde **75**, 679–685.
- Wiedenmann, A., 1999, "Characterisation of crystalline and magnetic nanostructures by small angle neutron scattering", Mater. Sci. Forum **312-314**, 315–324.
- Wiedenmann, A., 2001. private Mitt.
- Wiedenmann, A., and J. M. Liu, 1996, "Dynamic scaling phenomena in phase-separation of amorphous $\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Be}_{22.5}$, as proved by small-angle neutron-scattering", Solid State Commun. **100**, 331–335.
- Wolfram, S., 1999, *Mathematica V 4.0* (Wolfram Research, Champaign).
- Wong, P., and Q. Cao, 1992, "Correlation function and structure factor for a mass fractal bounded by a surface fractal", Phy. Rev. B **45**, 7627–7632.
- Xing, L. Q., and P. Ochine, 1997, "Investigation of the effects of Al and Ti on the glass-forming ability of Zr-Cu-Al and Zr-Ti-Al-Cu-Ni alloys through their solidification characteristics", Acta Mater. **45**, 3765–3774.
- Xing, L. Q., P. Ochine, M. Harmelin, F. Faudot, J. Bigot, and J. P. Chevalier, 1996, "Cast bulk Zr-Ti-Al-Cu-Ni amorphous alloys", Mater. Sci. Engng. A **220**, 155–161.
- Xing, L. Q., P. Ochine, M. Harmelin, F. Faudot, and J. Bigot, 1996, "Alloys of high glass-forming ability", J. Non-Cryst. Solids **207**, 597–601.

- Xing, L. Q., T. C. Hufnagel, J. Eckert, W. Löser, and L. Schultz, 2000, “Relation between short-range order and crystallization behavior in Zr-based amorphous alloys”, *Applied Physics Letters* **77**, 1970–1972.
- Yavari, A. R., and D. Negri, 1999, “Primary crystalline phase nucleation regim in amorphous alloys is non steady state”, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **2-6**, 315–320.
- Yonezawa, F., 1991, *Solid State Physics*, Vol. 45 (Academic Press, New York).
- Yoshizawa, Y., 1999, “Magnetic-properties and microstructure of nanacrystalline Fe-based alloys”, *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **1**, 51–62.
- Yoshizawa, Y., S. Oguma, and K. Yamauchi, 1988, “New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure”, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044–6048.
- Zähle, U., 1984*a*, “Random fractals generated by random cutouts”, *Math. Nach.* **116**, 27–52.
- Zähle, U., 1984*b*, “Sets and measures of fractional dimension”, *J. Inf. Process. Cybern. - EIK* **20**, 261–269.
- Zhang, T., A. Inoue, and T. Masumoto, 1991, “Structural study of $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}\text{Ni}_{25}$ amorphous-alloys with a wide supercooled liquid region by the Anomalous X-Ray-Scattering (AXS) method”, *Mater. Trans. JIM* **32**, 1005–1010.
- Ziman, J. M., 1979, *Models of disorder, the theoretical physics of homogeneously disordered systems* (Cambridge University Press, Cambridge).

Verzeichnis der wissenschaftlichen Veröffentlichungen

1. A. Heinemann, H. Hermann, K. Wetzig, F. Häussler, H. Baumbach and M. Kröning, “*Fractal microstructures in hydrating cement paste*”, J. Mater. Sci. Lett. **18**, 1413-1416 (1999).
2. A. Heinemann, H. Hermann, and F. Häussler, “*SANS analysis of fractal microstructures in hydrating cement paste*”, Physica B **276-278**, 892-893 (2000).
3. H. Hermann, A. Wiedenmann, N. Mattern and A. Heinemann, “*SANS study of nanocrystalline Fe₃Si particles in amorphous Fe-Si-B-Cu-Nb matrix*”, Physica B **276-278**, 704-705 (2000).
4. H. Hermann, A. Heinemann, N. Mattern and A. Wiedenmann, “*Experimental evidence for inhibitor-controlled mechanism of nanocrystallisation in amorphous metallic alloys*”, Europhys. Lett, **51**, 127-132 (2000).
5. A. Heinemann, H. Hermann, A. Wiedenman, N. Mattern and K. Wetzig, “*A small-angle neutron scattering model for polydisperse spherical particles with diffusion zones and application to soft metallic glass*”, J. Appl. Cryst.**33**, 1386-1392 (2000).
6. H. Hermann, A. Heinemann, H. D. Bauer, N. Mattern, U. Kühn and A. Wiedenmann, “*Ultrafine nanostructure of partially crystallized bulk amorphous Zr_{54.5}Ti_{7.5}Al₁₀Cu₂₀Ni₈*”, J. Appl. Cryst.,eingereicht (2001).

Danksagung

Besonders danken möchte ich Dr. Helmut Hermann für seine große Unterstützung und die intensive Zusammenarbeit. Das sehr angenehme Arbeitsklima und das mir entgegengebrachte Vertrauen hatten einen wohltuenden Einfluss auf den Entstehungsprozess dieser Arbeit. Aus den vielen Diskussionen flossen immer wieder neue Anregungen gerade dann ein, wenn sich mein eigener Ideenvorrat zu erschöpfen drohte. Seine wissenschaftlichen und menschlichen Qualitäten haben dazu beigetragen, dass ich viel Freude an meiner Arbeit hatte.

Herrn Prof. Dr. K. Wetzig möchte ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und den gebotenen Diskussionsmöglichkeiten im Rahmen der Doktorandenseminare der Abteilung 32 des IFW danken. Vor allem seine persönliche Anteilnahme an meinen Fortschritten waren mir Förderung und Ansporn. Herrn Prof. Dr. H. Eschrig danke ich für seine Bereitschaft in dieser Zeit als betreuender Hochschullehrer zu wirken. Herrn Dr. A. Wiedenmann danke ich für zahlreichen Diskussionen und die erfolgreiche Zusammenarbeit bei der Durchführung der SANS-Experimente am HMI in Berlin. Viele seiner Vorschläge und Hinweise hatten direkten oder indirekten Einfluss auf diese Arbeit.

Allen Mitarbeitern des IFW und speziell der Abteilung 32 vielen Dank für das angenehme Klima der Zusammenarbeit. Besonders Dr. H. J. Bauer, U. Kühn sowie Dr. N. Mattern haben dazu beigetragen, dass benötigte Experimente durchgeführt und ihre Resultate von mir verwertet werden konnten.

Für das intensive Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich mich bei Katy Beyer und Jeannette Hassenmeier bedanken. Viel zu verdanken habe ich auch Jörg Binder. Auf seine Unterstützung bei der Bewältigung vieler Probleme, die sich aus meiner Tätigkeit als Systemadministrator unseres Unix-Clusters ergaben, konnte ich mich immer verlassen. Vor allem die von ihm zur Verfügung gestellten \LaTeX -Vorlagen haben mir beim Erstellen dieser Arbeit sehr geholfen. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitgliedern der Mathematica-Mailing-Liste (*mathgroup@smc.vnet.net*). Im Gegensatz zum offiziellen Support der Firma Wolfram-Research war ihre Hilfe immer schnell und kompetent.

Ein ganz großes Dankeschön gilt meiner Freundin Jeannette für ihre liebevolle Unterstützung während dieser ereignisreichen Zeit.

André Heinemann
Dresden, im Mai 2001

Erklärung

Die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 20. März 2000 erkenne ich an.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden, den 23.05.2001

André Heinemann

